

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

MIURA, Yoshikazu
Sakae Building,
5-12, Iwamoto-cho 2-chome
Chiyoda-ku, Tokyo 101-0032
JAPON

| | |
|--|--|
| Date of mailing (day/month/year) 17 January 2000 (17.01.00) | |
| Applicant's or agent's file reference FCH-176PCT | IMPORTANT NOTIFICATION |
| International application No. PCT/JP99/05769 | International filing date (day/month/year) 19 October 1999 (19.10.99) |
| International publication date (day/month/year) Not yet published | Priority date (day/month/year) 19 October 1998 (19.10.98) |
| Applicant CHISSO PETROCHEMICAL CORPORATION et al | |

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

| <u>Priority date</u> | <u>Priority application No.</u> | <u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u> | <u>Date of receipt of priority document</u> |
|-------------------------|---------------------------------|---|---|
| 19 Octo 1998 (19.10.98) | 10/297232 | JP | 06 Janu 2000 (06.01.00) |
| 19 Octo 1998 (19.10.98) | 10/297231 | JP | 06 Janu 2000 (06.01.00) |
| 19 Octo 1998 (19.10.98) | 10/297228 | JP | 06 Janu 2000 (06.01.00) |

| | |
|---|---|
| The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colmbettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35 | Authorized officer Taïeb Akremi <i>Taïeb Akremi</i> Telephone No. (41-22) 338.83.38 |
|---|---|

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION OF RECEIPT OF
RECORD COPY

(PCT Rule 24.2(a))

To:

MIURA, Yoshikazu
Sakae Building,
5-12, Iwamoto-cho 2-chome
Chiyoda-ku, Tokyo 101-0032
JAPON

| | |
|---|---|
| Date of mailing (day/month/year) 02 November 1999 (02.11.99) | IMPORTANT NOTIFICATION |
| Applicant's or agent's file reference FCH-176PCT | International application No. PCT/JP99/05769 |

The applicant is hereby notified that the International Bureau has received the record copy of the international application as detailed below.

Name(s) of the applicant(s) and State(s) for which they are applicants:

CHISSO PETROCHEMICAL CORPORATION et al (for all designated States except US)
TERANO, Minoru (all designated States)
MATSUKAWA, Tetsuya et al (for US)

International filing date : 19 October 1999 (19.10.99)
Priority date(s) claimed : 19 October 1998 (19.10.98)
19 October 1998 (19.10.98)
19 October 1998 (19.10.98)

Date of receipt of the record copy
by the International Bureau : 29 October 1999 (29.10.99)

List of designated Offices :

EP : DE,FR,GB,IT
National : CA,JP,KR,US

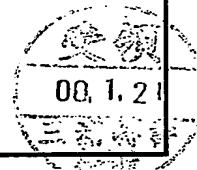
ATTENTION

The applicant should carefully check the data appearing in this Notification. In case of any discrepancy between these data and the indications in the international application, the applicant should immediately inform the International Bureau.

In addition, the applicant's attention is drawn to the information contained in the Annex, relating to:

- ☒ time limits for entry into the national phase
☒ confirmation of precautionary designations
☒ requirements regarding priority documents

A copy of this Notification is being sent to the receiving Office and to the International Searching Authority.



| | |
|--|---|
| The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35 | Authorized officer: Y. KUWAHARA Telephone No. (41-22) 338.83.38 |
|--|---|

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INFORMATION ON TIME LIMITS FOR ENTERING THE NATIONAL PHASE

The applicant is reminded that the "national phase" must be entered before each of the designated Offices indicated in the Notification of Receipt of Record Copy (Form PCT/IB/301) by paying national fees and furnishing translations, as prescribed by the applicable national laws.

The time limit for performing these procedural acts is **20 MONTHS** from the priority date or, for those designated States which the applicant elects in a demand for international preliminary examination or in a later election, **30 MONTHS** from the priority date, provided that the election is made before the expiration of 19 months from the priority date. Some designated (or elected) Offices have fixed time limits which expire even later than 20 or 30 months from the priority date. In other Offices an extension of time or grace period, in some cases upon payment of an additional fee, is available.

In addition to these procedural acts, the applicant may also have to comply with other special requirements applicable in certain Offices. It is the applicant's responsibility to ensure that the necessary steps to enter the national phase are taken in a timely fashion. Most designated Offices do not issue reminders to applicants in connection with the entry into the national phase.

For detailed information about the procedural acts to be performed to enter the national phase before each designated Office, the applicable time limits and possible extensions of time or grace periods, and any other requirements, see the relevant Chapters of Volume II of the PCT Applicant's Guide. Information about the requirements for filing a demand for international preliminary examination is set out in Chapter IX of Volume I of the PCT Applicant's Guide.

GR and ES became bound by PCT Chapter II on 7 September 1996 and 6 September 1997, respectively, and may, therefore, be elected in a demand or a later election filed on or after 7 September 1996 and 6 September 1997, respectively, regardless of the filing date of the international application. (See second paragraph above.)

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

CONFIRMATION OF PRECAUTIONARY DESIGNATIONS

This notification lists only specific designations made under Rule 4.9(a) in the request. It is important to check that these designations are correct. Errors in designations can be corrected where precautionary designations have been made under Rule 4.9(b). The applicant is hereby reminded that any precautionary designations may be confirmed according to Rule 4.9(c) before the expiration of 15 months from the priority date. If it is not confirmed, it will automatically be regarded as withdrawn by the applicant. There will be no reminder and no invitation. Confirmation of a designation consists of the filing of a notice specifying the designated State concerned (with an indication of the kind of protection or treatment desired) and the payment of the designation and confirmation fees. Confirmation must reach the receiving Office within the 15-month time limit.

REQUIREMENTS REGARDING PRIORITY DOCUMENTS

For applicants who have not yet complied with the requirements regarding priority documents, the following is recalled.

Where the priority of an earlier national, regional or international application is claimed, the applicant must submit a copy of the said earlier application, certified by the authority with which it was filed ("the priority document") to the receiving Office (which will transmit it to the International Bureau) or directly to the International Bureau, before the expiration of 16 months from the priority date, provided that any such priority document may still be submitted to the International Bureau before that date of international publication of the international application, in which case that document will be considered to have been received by the International Bureau on the last day of the 16-month time limit (Rule 17.1(a)).

Where the priority document is issued by the receiving Office, the applicant may, instead of submitting the priority document, request the receiving Office to prepare and transmit the priority document to the International Bureau. Such request must be made before the expiration of the 16-month time limit and may be subjected by the receiving Office to the payment of a fee (Rule 17.1(b)).

If the priority document concerned is not submitted to the International Bureau or if the request to the receiving Office to prepare and transmit the priority document has not been made (and the corresponding fee, if any, paid) within the applicable time limit indicated under the preceding paragraphs, any designated State may disregard the priority claim, provided that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Where several priorities are claimed, the priority date to be considered for the purposes of computing the 16-month time limit is the filing date of the earliest application whose priority is claimed.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION T T Y

(d)

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

MIURA, Yoshikazu
Kurosusaido Kojimachi
4, Kojimachi 5-chome
Chiyoda-ku
Tokyo 102-0083
JAPONDate of mailing (day/month/year)
10 October 2000 (10.10.00)Applicant's or agent's file reference
FCH-176PCT

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.
PCT/JP99/05769International filing date (day/month/year)
19 October 1999 (19.10.99)

1. The following indications appeared on record concerning:

☐ the applicant ☐ the inventor ☒ the agent ☐ the common representative

Name and Address

MIURA, Yoshikazu
Sakae Building
5-12, Iwamoto-cho 2-chome
Chiyoda-ku, Tokyo 101-0032
Japan

State of Nationality

State of Residence

Telephone No.

03-5820-5771

Facsimile No.

03-5820-5772

Teleprinter No.

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person ☐ the name ☒ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address

MIURA, Yoshikazu
Kurosusaido Kojimachi
4, Kojimachi 5-chome
Chiyoda-ku
Tokyo 102-0083
Japan

State of Nationality

State of Residence

Telephone No.

03-3511-4861

Facsimile No.

03-3511-4862

Teleprinter No.

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office ☐ the designated Offices concerned
☐ the International Searching Authority ☒ the elected Offices concerned
☒ the International Preliminary Examining Authority ☐ other:The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Sean Taylor

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

00.10.23

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

(e)

PCT

NOTIFICATION OF TRANSMITTAL
OF COPIES OF TRANSLATION
OF THE INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT

(PCT Rule 72.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

MIURA, Yoshikazu
Kurosusaido Kojimachi
4, Kojimachi 5-chome
Chiyoda-ku
Tokyo 102-0083
JAPON

| | |
|--|--|
| Date of mailing (day/month/year) 12 March 2001 (12.03.01) | |
| Applicant's or agent's file reference FCH-176PCT | IMPORTANT NOTIFICATION |
| International application No. PCT/JP99/05769 | International filing date (day/month/year) 19 October 1999 (19.10.99) |
| Applicant CHISSO PETROCHEMICAL CORPORATION et al | |

1. Transmittal of the translation to the applicant.

The International Bureau transmits herewith a copy of the English translation made by the International Bureau of the international preliminary examination report established by the International Preliminary Examining Authority.

2. Transmittal of the copy of the translation to the elected Offices.

The International Bureau notifies the applicant that copies of that translation have been transmitted to the following elected Offices requiring such translation:

EP,CA,US

The following elected Offices, having waived the requirement for such a transmittal at this time, will receive copies of that translation from the International Bureau only upon their request:

JP,KR

3. Reminder regarding translation into (one of) the official language(s) of the elected Office(s).

The applicant is reminded that, where a translation of the international application must be furnished to an elected Office, that translation must contain a translation of any annexes to the international preliminary examination report.

It is the applicant's responsibility to prepare and furnish such translation directly to each elected Office concerned (Rule 74.1). See Volume II of the PCT Applicant's Guide for further details.

| | |
|--|---|
| The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35 | Authorized officer Eliott Peretti Telephone No. (41-22) 338.83.38 |
|--|---|



THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

(C)

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

T :

MIURA, Yoshikazu
Sakae Building
5-12, Iwamoto-cho 2-chome
Chiyoda-ku, Tokyo 101-0032
JAPON

| | | | |
|--|--|--|--|
| Date of mailing (day/month/year) 27 April 2000 (27.04.00) | | IMPORTANT NOTICE | |
| Applicant's or agent's file reference FCH-176PCT | | | |
| International application No. PCT/JP99/05769 | International filing date (day/month/year) 19 October 1999 (19.10.99) | Priority date (day/month/year) 19 October 1998 (19.10.98) | |
| Applicant CHISSO PETROCHEMICAL CORPORATION et al | | | |

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:
JP,KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:
CA,EP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on
27 April 2000 (27.04.00) under No. WO 00/23489

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

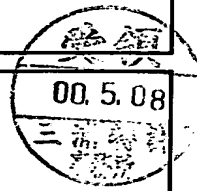
Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

| | |
|---|---------------------------------|
| The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland | Authorized officer J. Zahra |
| Facsimile No. (41-22) 740.14.35 | Telephone No. (41-22) 338.83.38 |



THIS PAGE BLANK (USPTO)



| | | | | | | | | | | | |
|--|------------------------|---|------------------------|----|--------------|------------------------|----|--------------|------------------------|----|---|
| (51) 国際特許分類7 C08F 297/08, 4/60 | A1 | (11) 国際公開番号 WO00/23489 (43) 国際公開日 2000年4月27日 (27.04.00) | | | | | | | | | |
| (21) 国際出願番号 PCT/JP99/05769 (22) 国際出願日 1999年10月19日 (19.10.99) (30) 優先権データ <table border="0"> <tr> <td>特願平10/297232</td> <td>1998年10月19日 (19.10.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/297231</td> <td>1998年10月19日 (19.10.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/297228</td> <td>1998年10月19日 (19.10.98)</td> <td>JP</td> </tr> </table> (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) チッソ石油化学株式会社 (CHISSO PETROCHEMICAL CORPORATION)[JP/JP] 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目7番3号 Tokyo, (JP) 科学技術振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION)[JP/JP] 〒332-0012 埼玉県川口市本町4丁目1番8号 Saitama, (JP) (71) 出願人 ; および (72) 発明者 寺野 稔(TERANO, Minoru)[JP/JP] 〒923-1211 石川県能美郡辰口町旭台1-50 大学宿舍A-35 Isikawa, (JP) | | 特願平10/297232 | 1998年10月19日 (19.10.98) | JP | 特願平10/297231 | 1998年10月19日 (19.10.98) | JP | 特願平10/297228 | 1998年10月19日 (19.10.98) | JP | (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 松川 哲也(MATSUKAWA, Tetsuya)[JP/JP] 佐竹秀司(SATAKE, Hideshi)[JP/JP] 〒236-0024 神奈川県横浜市金沢区乙舩町10番2号 Kanagawa, (JP) 高橋雅人(TAKAHASHI, Masato)[JP/JP] 〒237-0075 神奈川県横須賀市田浦町4丁目30番201号 Kanagawa, (JP) (74) 代理人 三浦良和(MIURA, Yoshikazu) 〒101-0032 東京都千代田区岩本町2丁目5番12号 サカエビル Tokyo, (JP) (81) 指定国 CA, JP, KR, US, 欧州特許 (DE, FR, GB, IT) 添付公開書類 国際調査報告書 |
| 特願平10/297232 | 1998年10月19日 (19.10.98) | JP | | | | | | | | | |
| 特願平10/297231 | 1998年10月19日 (19.10.98) | JP | | | | | | | | | |
| 特願平10/297228 | 1998年10月19日 (19.10.98) | JP | | | | | | | | | |
| (54)Title: PROPYLENE/ETHYLENE BLOCK COPOLYMER, BLUSHING-RESISTANT TRANSPARENT POLYPROPYLENE RESIN FOR MOLDING, ELASTOMER FOR MOLDING, AND MOLDED ARTICLE OBTAINED FROM THESE (54)発明の名称 プロピレン・エチレンブロックコポリマー、成形用難白化性透明ポリプロピレン系樹脂及び成形用エラストマー、並びに、それらの成形品 (57) Abstract A propylene/ethylene block copolymer which has a poly(ethylene-co-propylene) segment content of 5 to 100 wt.%, excluding 100 wt.%, and a total ethylene content of 2 to 95 wt.%. (a) It comprises polypropylene segments and chemically bonded thereto poly(ethylene-co-propylene) segments, and (b) the polypropylene segments and the poly(ethylene-co-propylene) segments have been synthesized in the presence of an olefin polymerization catalyst comprising an organometallic compound and a solid catalyst component comprising either titanium and a halogen or titanium, magnesium, and a halogen. The block copolymer has a weight-average molecular weight of 100,000 or higher, is suitable for producing general-purpose molded articles, and has an excellent balance among mechanical properties, impact resistance, thermal properties, transparency, moldability, etc. | | | | | | | | | | | |

ポリ（エチレンー c o ープロピレン）セグメント含有量が 5 重量%
 ～ 1 0 0 重量%未満であり、全エチレン含有量が 2 ～ 9 5 重量%であ
 り、（a）ポリプロピレンセグメントとポリ（エチレンー c o ープロ
 ピレン）セグメントとが化学的に結合しており、（b）チタンおよび
 ハロゲンあるいはチタン、マグネシウムおよびハロゲンからなる固体
 触媒成分と有機金属化合物からなるオレフィン重合触媒の存在下に、
 ポリプロピレンセグメント及びポリ（エチレンー c o ープロピレン）
 セグメントを合成し、重量平均分子量が 1 0 0 , 0 0 0 以上で、汎用
 成形品を製造することに適し、機械的物性、耐衝撃性、熱的物性、透
 明性、成形性等のバランスのとれたプロピレン・エチレンブロックコ
 ポリマー

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

| | | | | | | | |
|----|--------------|----|---------|----|-----------------------|----|------------|
| AE | アラブ首長国連邦 | DM | ドミニカ | KZ | カザフスタン | RU | ロシア |
| AL | アルバニア | EE | エストニア | LC | セントルシア | SD | スーダン |
| AM | アルメニア | ES | スペイン | LI | リヒテンシュタイン | SE | スウェーデン |
| AT | オーストリア | FI | フィンランド | LK | スリ・ランカ | SG | シンガポール |
| AU | オーストラリア | FR | フランス | LR | リベリア | SI | スロヴェニア |
| AZ | アゼルバイジャン | GA | ガボン | LS | レソト | SK | スロヴァキア |
| BA | ボスニア・ヘルツェゴビナ | GB | 英国 | LT | リトアニア | SL | シエラ・レオネ |
| BB | バルバドス | GD | グレナダ | LU | ルクセンブルグ | SN | セネガル |
| BE | ベルギー | GE | グルジア | LV | ラトヴィア | SZ | スワジランド |
| BG | ブルガリア | GH | ガーナ | MA | モロッコ | TD | チャード |
| BF | ブルキナ・ファソ | GM | ガンビア | MC | モナコ | TG | トーゴ |
| BJ | ベナン | GN | ギニア | MD | モルドヴァ | TJ | タジキスタン |
| BR | ブラジル | GW | ギニア・ビサウ | MG | マダガスカル | TZ | タンザニア |
| BY | ベラルーシ | GR | ギリシャ | MK | マケドニア旧ユーゴスラヴィア 共和国 | TM | トルクメニスタン |
| CA | カナダ | HR | クロアチア | ML | マリ | TR | トルコ |
| CC | 中央アフリカ | HU | ハンガリー | MN | モンゴル | TT | トリニダード・トバゴ |
| CG | コンゴ | ID | インドネシア | MR | モーリタニア | UA | ウクライナ |
| CH | スイス | IE | アイルランド | MW | マラウイ | UG | ウガンダ |
| CI | コートジボワール | IL | イスラエル | MX | メキシコ | US | 米国 |
| CM | カメルーン | IN | インド | NE | ニジェール | UZ | ウズベキスタン |
| CN | 中国 | IT | イタリア | NL | オランダ | VN | ヴェトナム |
| CR | コスタ・リカ | IS | アイスランド | NO | ノルウェー | YU | ユーゴスラビア |
| CY | キプロス | JP | 日本 | NZ | ニュージーランド | ZA | 南アフリカ共和国 |
| CZ | チェコ | KE | ケニア | PL | ポーランド | ZW | ジンバブエ |
| DE | ドイツ | KG | キルギスタン | PT | ポルトガル | | |
| DK | デンマーク | KR | 韓国 | RO | ルーマニア | | |

明 細 書

ポリプロピレン・エチレンブロックコポリマー、成形用難白化性透明ポリプロピレン系樹脂及び成形用エラストマー、並びに、それらの成形品

技術分野

本発明 I は、新規なポリプロピレン系ブロックコポリマーであって、ポリプロピレンセグメントとポリ（エチレンー c o o プロピレン）セグメントとが化学的に結合しているポリプロピレンー b ーポリ（エチレンー c o o プロピレン）からなる高分子量のポリプロピレン・エチレンブロックコポリマーに関するものである。

本発明 II は、新規なポリプロピレン系ブロックコポリマーであって、ポリプロピレンセグメントとポリ（エチレンー c o o プロピレン）セグメントとが化学的に結合しているポリプロピレンー b ーポリ（エチレンー c o o プロピレン）からなる成形用難白化性透明ポリプロピレン系樹脂及びその成形品に関するものであり、成形品は高い透明性、難白化性を示しながら、引張り強度、引張り伸び、低温での耐衝撃性および、耐熱性のバランスに優れたものである。

本発明 III は、新規なポリプロピレン系ブロックコポリマーであって、ポリプロピレンセグメントとポリ（エチレンー c o o プロピレン）セグメントとが化学的に結合しているポリプロピレンー b ーポリ（エチレンー c o o プロピレン）からなる成形用エラストマーに関するものであり、その成形品は透明性、難白化性、柔軟性に富み、耐衝撃性、機械的強度、外観性に優れている。

背景技術

ポリプロピレン樹脂は比較的安価で、優れた熱的および機械的強度を有することから今日では多岐の分野にわたり使用されている。しかし、一般にポリプロピレンホモポリマーは高い剛性を有する反面、透明性、耐衝撃性、特に低温における

耐衝撃性が劣っている。

ポリプロピレンホモポリマーの透明性を向上させたものとして、プロピレンと少量の α -オレフィンを共重合させた、プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体が家電、日用品をはじめとして各産業分野に広く採用されている。これらの従来から採用されているプロピレン系ランダム共重合体は、透明性は優れる反面、ホモポリマーに比較して耐衝撃性の向上はなく、そのうえ耐熱性が大きく劣り使用温度の制約を受けるために、それらの利用範囲は制約をうけている。

プロピレンホモポリマーの低温における耐衝撃性を向上させたものとして、まず最初にプロピレンホモポリマー成分を生成し、次いでエチレン-プロピレンランダム共重合体を生成させて導入したプロピレン系ブロック共重合体が自動車、家電、日用品をはじめとして各産業分野に広く採用されている。

これらの従来から採用されているプロピレン系ブロック共重合体は、耐衝撃性に優れる反面、ホモポリマーに比較して透明性が大きく劣り、衝撃を受けた場合に著しい白化が起こる。

このプロピレン系ブロック共重合体の衝撃白化の欠点を改良する方法としては、これまで共重合体中のエチレンの含有量を増やす方法や、プロピレン系ブロック共重合体にポリエチレンを添加する方法が提案されている。いずれの方法も衝撃白化性を改良するには優れた方法であるが、同時に製品の透明性が低下する。

また、特開平5-331327号公報に見られるようにプロピレン系ブロック共重合体においてプロピレンホモポリマー成分とエチレン-プロピレンランダム共重合体成分の極限粘度の比率のみを規定したポリマー組成物の提案や、特開平6-145268号公報に見られるようにプロピレンホモポリマー成分の極限粘度とエチレン-プロピレン共重合体成分の極限粘度の比率およびエチレン-プロピレンランダム共重合成分のエチレン含有量を規定した提案がなされている。

しかしながら、上記のポリマー組成物の射出成形品について衝撃試験、白化試験や透明性の指標であるヘイズを測定した結果、従来のプロピレン系ブロック共重合体と比較して改善はみられるものの充分満足できるレベルに達していない。

また、特開昭56-72042、特開昭57-63350号公報に見られるように少量のエチレンを含有したエチレン-プロピレン共重合体とエチレン-プロピレンブロック共重合体をブレンドしてなるポリオレフィン樹脂組成物が提案されているが、ブレンド工程を必要とするため経済的な面や最終製品における各成分の分散性不良による性能低下等の課題を有する。

特開平8-92338、特開平9-87343号公報にはポリプロピレンセグメントとポリ(エチレン-co-プロピレン)セグメントとが化学的に結合したポリプロピレン-b-ポリ(エチレン-co-プロピレン)とその製造方法が記載されており、数平均分子量(M_n)が11,000~20,000で、分子量分布(重量平均分子量(M_w)/数平均分子量(M_n))が3.3~3.8、エチレン含有量が26モル%のものが記載されている。

しかしながら、このようなものは重量平均分子量が低く、汎用成形品を製造するには不適當である。

特開平9-241334にはブロック共重合体の極限粘度 $[\eta]$ 0.8、ブロックコポリマーセグメント含有量34重量%、ブロックコポリマーセグメント中のエチレン含有量40重量%のものが開示されている。

しかしながら、このものはやはり、分子量が80,000程度と低く、汎用成形品を製造するには十分ではない。

また、従来、ポリオレフィン系の熱可塑性エラストマーとして、ポリプロピレン系重合体に非晶性エチレン- α -オレフィンランダム共重合体を配合したものやスチレン-ブタジエンブロック共重合体の水素添加物を配合したものが知られており、例えば特開昭50-14742号、特開昭52-65551号、特開昭58-206644号、特開昭58-215446号公報などに開示されている。

しかしながら、ポリプロピレン系共重合体にスチレン-ブタジエンブロック共重合体の水素添加物および流動性改良の目的で炭化水素油を配合したエラストマー状組成物は、成形品にしたときの該成形品の機械的強度(引張強度、曲げ弾性率)が低下するといった欠点があり、またポリプロピレン系重合体に非晶性エチ

レン- α -オレフィンランダム共重合体を配合したエラストマー状組成物は、良好なゴム弾性を有しているが、該組成物を用いて成形加工する際、金型からの離型性が悪くなり、該非晶性エチレン- α -オレフィンランダム共重合体の添加量が多いものはまったく離型性がなくなってしまうといった問題を有している。

また、特開平61-14248号公報には、プロピレン-エチレンブロック共重合体にスチレン-ブタジエンスチレンブロック共重合体の水素添加物及び必要に応じて非晶性エチレン-プロピレンラバーを配合したエラストマー状組成物が開示されている。

しかしながら、上述のエラストマー状組成物は成形品としたときに、得られた成形品の表面にフローマークが発生するといった外観性の問題点の解決に難がある。

プロピレン単独重合体と上述のスチレン-ブタジエンブロック共重合体の水素添加物に、必要に応じて非晶性エチレン-プロピレンラバーを配合したエラストマー状組成物では良好なゴム弾性を有するエラストマー状組成物が得られず、また低温での耐衝撃性が不足するといった問題点があり、上述のプロピレン単独重合体に代えてプロピレン-エチレンランダム共重合体を用いてなるエラストマー状組成物にあっては、成形したときの該成形品の機械的強度、耐衝撃性、成形品の外観性に優れているが、成形品にヒケおよびバリが発生しやすくなり、成形加工性に問題がある。

また、上述の問題を解決するために、特開平5-1817号公報には、プロピレン-エチレンブロック共重合体と結晶性プロピレン-エチレンランダム共重合体を配合したポリプロピレン系共重合体にスチレン-ブタジエンブロック共重合体の水素添加物を配合した組成物が開示されている。

このように、エラストマー状組成物に関する問題を解決するために、多種の共重合体を特定量配合することが行われてきた。しかしながら、このようにして得られたエラストマー状組成物は、混合物よりなるために分散性が悪く不均一のため、透明性、難白化性に優れた物は得られていない。

最近では、透明で難白化性エラストマー状組成物を得るために、特開平 8 - 2 6 9 2 5 8 号公報には、限定された組成のエチレン- α -オレフィン共重合体エラストマーをポリプロピレン系共重合体に配合した組成物が開示されているが、この場合もブレンド工程を必要とするため、経済性、さらに最終製品における各成分の分散性不良による性能低下等の問題がある。

従って、本発明 I は、分子量が 1 0 0, 0 0 0 以上で、汎用成形品を製造することに適し、機械的物性、耐衝撃性、熱的物性、透明性、成形性等のバランスの優れたプロピレン・エチレンブロックコポリマーを提供することを目的とする。

また、本発明 II は、前記のように、従来のブロック共重合体は、ポリプロピレンセグメントとポリ（エチレン- $c o$ -プロピレン）セグメントとが化学的に結合していないために、必ずしも目的とする特性が十分に得られるとは限らなかったもので、さらに高い透明性、難白化性を示しながら、引張り強度、引張り伸び、耐衝撃性、耐熱性のバランスに優れる成形用難白化性透明ポリプロピレン系樹脂及びその成形品を提供することを目的とする。

また、本発明 III は、単独で使用して透明性、難白化性、柔軟性に富み、耐衝撃性、機械的強度に優れた成形品を与えるポリプロピレン系の成形用エラストマーを目的とする。

発明の開示

本発明の I に関して、本発明者らは、プロピレン-エチレンブロック共重合体の各種物性、成形性に及ぼす要因について鋭意研究した。その結果、従来技術でブロックコポリマーと称しているものはポリプロピレンとポリ（エチレン- $c o$ -プロピレン）とがブレンドの状態で存在しているのに対して、本発明におけるプロピレン・エチレンブロックコポリマーはポリプロピレンセグメントとポリ（エチレン- $c o$ -プロピレン）セグメントとが化学的に結合した、高分子化学で定義されているような真のブロックコポリマーを含有する共重合体であり、し

かも重量平均分子量が十分に大きく、汎用成形品を成形できる物であること、得られた成形品は機械的物性、耐衝撃性、熱的物性、透明性、加工時の物性等のバランスが優れていることを見だし、本発明 I を完成した。

すなわち本発明の第 I - 1 は、下記 (a) ~ (b) の特徴を有するポリプロピレン-*b*-ポリ (エチレン-*c* o-プロピレン) を含んでなるプロピレン・エチレンブロックコポリマーであって、

プロピレン・エチレンブロックコポリマーの重量平均分子量 (M_w) が 100,000 以上であり、ポリ (エチレン-*c* o-プロピレン) セグメント含有量が 5 重量% ~ 100 重量% 未満であり、全エチレン含有量が 2 ~ 95 重量% であることを特徴とするプロピレン・エチレンブロックコポリマーを提供する。

(a) ポリプロピレンセグメントとポリ (エチレン-*c* o-プロピレン) セグメントとが化学的に結合している。

(b) チタンおよびハロゲンあるいはチタン、マグネシウムおよびハロゲンからなる固体触媒成分と有機金属化合物からなるオレフィン重合触媒の存在下に、ポリプロピレンセグメント及びポリ (エチレン-*c* o-プロピレン) セグメントを合成する。

本発明の第 I - 2 は、プロピレン・エチレンブロックコポリマーの分子量分布 (重量平均分子量 (M_w) / 数平均分子量 (M_n)) が 3.5 以上である本発明の第 I - 1 に記載のプロピレン・エチレンブロックコポリマーを提供する。

本発明の第 I - 3 は、20℃キシレン抽出において、プロピレン・エチレンブロックコポリマーが 50 重量% 以下のキシレン可溶分を含有する本発明の第 I - 1 ~ I - 2 のいずれかに記載のプロピレン・エチレンブロックコポリマーを提供する。

本発明の第 I - 4 は、20℃キシレン抽出において、抽出前に対する抽出後のポリ (エチレン-*c* o-プロピレン) セグメントの残存率が 50 重量% 以上である本発明の第 I - 1 ~ I - 3 のいずれかに記載のプロピレン・エチレンブロックコポリマーを提供する。

本発明の第 I - 5 は、20℃キシレン抽出において、抽出前に対する抽出後の全エチレン含有量の残存率が50重量%以上である本発明の第 I - 1 ~ I - 4 のいずれかに記載のプロピレン・エチレンブロックコポリマーを提供する。

本発明の第 I - 6 は、プロピレン・エチレンブロックコポリマーのクロス分別クロマトグラフィー溶出終了温度が100~120℃である本発明の第 I - 1 ~ I - 5 のいずれかに記載のプロピレン・エチレンブロックコポリマーを提供する。

本発明の第 I - 7 は、プロピレン・エチレンブロックコポリマーの融点 (T_m) が135℃以上である本発明の第 I - 1 ~ I - 6 のいずれかに記載のプロピレン・エチレンブロックコポリマーを提供する。

本発明の第 I - 8 は、プロピレン・エチレンブロックコポリマーの190℃におけるメルトテンションが1.0g以上である本発明の第 I - 1 ~ I - 7 のいずれかに記載のプロピレン・エチレンブロックコポリマーを提供する。

本発明の第 I - 9 は、プロピレン・エチレンブロックコポリマーのPP部のガラス転移温度に基づく複素弾性率損失角正接 ($\tan \delta$) のピーク温度が-50~10℃である本発明の第 I - 1 ~ I - 8 のいずれかに記載のプロピレン・エチレンブロックコポリマーを提供する。

本発明の第 I - 10 は、プロピレン・エチレンブロックコポリマーの150℃における貯蔵弾性率 (E') が $(0.1 \sim 30) \times 10^7 \text{ dyne/cm}^2$ である本発明の第 I - 1 ~ I - 9 のいずれかに記載のプロピレン・エチレンブロックコポリマーを提供する。

本発明の第 I - 11 は、ポリプロピレン-b-ポリ(エチレン-co-プロピレン)を含んでなるプロピレン・エチレンブロックコポリマーであって、プロピレン・エチレンブロックコポリマーの重量平均分子量 (M_w) が100,000以上であり、ポリ(エチレン-co-プロピレン)セグメント含有量が5重量%~100重量%未満であり、全エチレン含有量が2~95重量%であり、プロピレン・エチレンブロックコポリマーの分子量分布(重量平均分子量 (M_w) / 数平均分子量 (M_n)) が3.5以上であり、20℃キシレン抽出におい

て、プロピレン・エチレンブロックコポリマーが50重量%以下のキシレン可溶分を含有し、抽出前に対する抽出後のポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）セグメントの残存率が50重量%以上であることを特徴とするプロピレン・エチレンブロックコポリマーを提供する。

本発明の第I-12は、20℃キシレン抽出において、抽出前に対する抽出後の全エチレン含有量の残存率が50重量%以上である本発明の第I-11に記載のプロピレン・エチレンブロックコポリマーを提供する。

本発明の第I-13は、プロピレン・エチレンブロックコポリマーのクロス分別クロマトグラフィー溶出終了温度が100～120℃である本発明の第I-11～I-12のいずれかに記載のプロピレン・エチレンブロックコポリマーを提供する。

本発明の第I-14は、プロピレン・エチレンブロックコポリマーの融点（ T_m ）が135℃以上である本発明の第I-11～I-13のいずれかに記載のプロピレン・エチレンブロックコポリマーを提供する。

本発明の第I-15は、プロピレン・エチレンブロックコポリマーの190℃におけるメルトテンションが1.0g以上である本発明の第I-11～I-14のいずれかに記載のプロピレン・エチレンブロックコポリマーを提供する。

本発明の第I-16は、プロピレン・エチレンブロックコポリマーのPP部のガラス転移温度に基づく複素弾性率損失角正接（ $\tan \delta$ ）のピーク温度が-50～10℃である本発明の第I-11～I-15のいずれかに記載のプロピレン・エチレンブロックコポリマーを提供する。

本発明の第I-17は、プロピレン・エチレンブロックコポリマーの150℃における貯蔵弾性率（ E' ）が $(0.1 \sim 30) \times 10^7 \text{ dyne/cm}^2$ である本発明の第I-11～I-16のいずれかに記載のプロピレン・エチレンブロックコポリマーを提供する。

本発明のIIに関して、本発明者らは、プロピレン-エチレンブロック共重合体の透明性、難白化性、引張り伸び、耐熱性に及ぼす要因について鋭意研究した。

その結果、従来技術でブロックコポリマーと称しているものはポリプロピレンとポリ（エチレンーｃ ｏープロピレン）とがブレンドの状態で存在しているのに対して、本発明の成形用難白化性透明ポリプロピレン系樹脂はポリプロピレンセグメントとポリ（エチレンーｃ ｏープロピレン）セグメントとが化学的に結合した高分子化学で定義されているような真のブロックコポリマーを含有する共重合体であり、単独使用で透明性、難白化性、引張り強度、引張り伸び、耐熱性が改善されることを見いだし、本発明IIを完成した。

すなわち本発明の第II-1は、下記（a）～（b）の特徴を有するポリプロピレンーbーポリ（エチレンーｃ ｏープロピレン）を含んでなる成形用難白化性透明ポリプロピレン系樹脂であって、ポリプロピレンーbーポリ（エチレンーｃ ｏープロピレン）中のポリ（エチレンーｃ ｏープロピレン）セグメント含有量が5重量%～50重量%未満であり、ポリプロピレンーbーポリ（エチレンーｃ ｏープロピレン）中の全エチレン含有量が0.25～47重量%である成形用難白化性透明ポリプロピレン系樹脂を提供する。

（a）ポリプロピレンセグメントとポリ（エチレンーｃ ｏープロピレン）セグメントとが化学的に結合している。

（b）チタンおよびハロゲンあるいはチタン、マグネシウムおよびハロゲンからなる固体触媒成分と有機金属化合物からなるオレフィン重合触媒の存在下、ポリプロピレンセグメントを合成した後、ポリ（エチレンーｃ ｏープロピレン）セグメントを合成する。

本発明の第II-2は、ポリプロピレンーbーポリ（エチレンーｃ ｏープロピレン）の重量平均分子量（Mw）が30,000以上である本発明の第II-1に記載の成形用難白化性透明ポリプロピレン系樹脂を提供する。

本発明の第II-3は、ポリプロピレンーbーポリ（エチレンーｃ ｏープロピレン）の分子量分布（重量平均分子量（Mw）／数平均分子量（Mn））が3.5以上である本発明の第II-1～II-2のいずれかに記載の成形用難白化性透明ポリプロピレン系樹脂を提供する。

本発明の第II-4は、ポリプロピレン-*b*-ポリ（エチレン-*c*オ-プロピレン）が、50重量%以下の20℃キシレン可溶分を含有する本発明の第II-1～II-3のいずれかに記載の成形用難白化性透明ポリプロピレン系樹脂を提供する。

本発明の第II-5は、ポリプロピレン-*b*-ポリ（エチレン-*c*オ-プロピレン）の融点（ T_m ）が135℃以上である本発明の第II-1～II-4のいずれかに記載の成形用難白化性透明ポリプロピレン系樹脂を提供する。

本発明の第II-6は、上記の第II-1～II-5のいずれかに記載の成形用難白化性透明ポリプロピレン系樹脂を成形してなる難白化性透明ポリプロピレン成形品を提供する。

本発明の第II-7は、成形が射出成形である本発明の第II-6に記載の難白化性透明ポリプロピレン成形品を提供する。

本発明のIIIに関して、本発明者らは、ポリプロピレンエラストマー状組成物に関する上述の問題点を解決すべく鋭意研究した。その結果、従来ブロックコポリマーと称しているものがポリプロピレンとポリ（エチレン-*c*オ-プロピレン）とがブレンド状態で存在しているのに対して、本発明の成形用エラストマーはポリプロピレンセグメントとポリ（エチレン-*c*オ-プロピレン）セグメントとが化学的に結合した高分子化学で定義されているような真のブロックコポリマーを含有する共重合体であり、スチレン-ブタジエンブロック共重合体の水素添加物やエチレン- α -オレフィン共重合体等のエラストマーを配合しなくとも、単品で、上述の問題を解決することができることを見出し本発明を完成した。

すなわち本発明の第III-1は、下記（a）～（b）の特徴を有するポリプロピレン-*b*-ポリ（エチレン-*c*オ-プロピレン）を含んでなる成形用エラストマーであって、ポリプロピレン-*b*-ポリ（エチレン-*c*オ-プロピレン）中のポリ（エチレン-*c*オ-プロピレン）セグメント含有量が50～95重量%であり、ポリプロピレン-*b*-ポリ（エチレン-*c*オ-プロピレン）中の全エチレン含有量が2.5～95重量%である成形用エラストマーを提供する。

（a）ポリプロピレンセグメントとポリ（エチレン-*c*オ-プロピレン）セグメ

ントとが化学的に結合している。

(b) チタンおよびハロゲンあるいはチタン、マグネシウムおよびハロゲンからなる固体触媒成分と有機金属化合物からなるオレフィン重合触媒の存在下、ポリプロピレンセグメントを合成した後、ポリ(エチレン-*c o*-プロピレン)セグメントを合成する。

本発明の第III-2は、ポリプロピレン-*b*-ポリ(エチレン-*c o*-プロピレン)が、重量平均分子量(M_w) $\geq 30,000$ 以上である本発明の第III-1に記載の成形用エラストマーを提供する。

本発明の第III-3は、ポリプロピレン-*b*-ポリ(エチレン-*c o*-プロピレン)の分子量分布(重量平均分子量(M_w)/数平均分子量(M_n))が3.5以上である本発明の第III-1又はIII-2に記載の成形用エラストマーを提供する。

本発明の第III-4は、ポリプロピレン-*b*-ポリ(エチレン-*c o*-プロピレン)が、50重量%以下の20℃キシレン可溶分を含有する本発明の第III-1又はIII-2に記載の成形用エラストマーを提供する。

本発明の第III-5は、ポリプロピレン-*b*-ポリ(エチレン-*c o*-プロピレン)の融点(T_m)が135℃以上である本発明の第III-1~III-4のいずれかに記載の成形用エラストマーを提供する。

本発明の第III-6は、本発明の第III-1~III-5のいずれかに記載の成形用エラストマーを成形してなるエラストマー成形品を提供する。

本発明の第III-7は、成形が射出成形である本発明の第III-6に記載のエラストマー成形品を提供する。

図面の簡単な説明

第1図は、この発明にかかる各種物性測定用小型テストピースの寸法を示す図である。

(1) は引張試験用サンプルを示す。

(2) は曲げ試験用サンプルを示す。

(3) はアイゾット試験用サンプルを示す。

(4) は試験用プレートを示す。

第2図は、この発明にかかる実施例I-2で得られたプロピレン・エチレンブロックコポリマーの動的粘弾性の測定結果を示す図である。

第3図は、この発明にかかる実施例I-5で得られたプロピレン・エチレンブロックコポリマーの動的粘弾性の測定結果を示す図である。

第4図は、この発明にかかる実施例I-6で得られたプロピレン・エチレンブロックコポリマーの動的粘弾性の測定結果を示す図である。

第5図は、比較例I-1で得られたプロピレン・エチレンブロックコポリマーの動的粘弾性の測定結果を示す図である。

第6図は、比較例I-3で得られたプロピレン・エチレンブロックコポリマーの動的粘弾性の測定結果を示す図である。

第7図は、比較例I-5で得られたプロピレン・エチレンブロックコポリマーの動的粘弾性の測定結果を示す図である。

第8図は、比較例I-6で得られたプロピレン・エチレンブロックコポリマーの動的粘弾性の測定結果を示す図である。

各動的粘弾性の測定結果を示す図で、左縦軸は貯蔵弾性率 (E') ○印と損失弾性率 (E'') □印を、右縦軸は複素弾性率損失角正接 ($\tan \delta$) △印を、横軸は温度を示す。

第9図は、この発明にかかる重合方法を示すフローシートである。

第9図において、A、B、C、Dは容器；a、bは重合領域を示す。

発明を実施するための最良の形態

本発明では、ポリプロピレン-b-ポリ(エチレン-co-プロピレン)で表されるブロックコポリマー中のポリプロピレン部分(ポリプロピレンで示される部分)をポリプロピレンセグメントといい、コポリマー部分(-ポリ(エチレン-co-

o-プロピレン)で示される部分)をポリ(エチレン-c o-プロピレン)セグメントという。

プロピレン単独重合体をポリプロピレンと、エチレン-プロピレン共重合体をポリ(エチレン-c o-プロピレン)という。

本発明では、ポリプロピレンセグメントとポリ(エチレン-c o-プロピレン)セグメントとが化学的に結合(共有結合)した真のブロック共重合体をポリプロピレン-b-ポリ(エチレン-c o-プロピレン)といい、用語に混乱を生じない範囲で、単にブロックコポリマーと略称する。

また、製造されたポリプロピレン-b-ポリ(エチレン-c o-プロピレン)は、ポリプロピレン-b-ポリ(エチレン-c o-プロピレン)を含む生成ポリマー全体(即ち、本発明Iではプロピレン・エチレンブロックコポリマーであり、本発明IIでは成形用難白化性透明ポリプロピレン系樹脂であり、本発明IIIでは成形用エラストマー)をいう。

本発明I~IIIに係るプロピレン・エチレンブロックコポリマーは、チタンおよびハロゲンあるいはチタン、マグネシウムおよびハロゲンからなる固体触媒成分とトリエチルアルミニウムのような有機金属化合物からなるオレフィン重合触媒の存在下に、必要に応じて電子供与性化合物を添加して、重合反応器、好ましくは特開平9-87343号公報に例示してあるような管型重合反応器(本発明の第9図と同様のものである。)を使用して、好ましくは液相法で、初めに短時間で、重合領域(a)で所定量のポリプロピレンセグメントを合成した後、直ちに、後流にある重合領域(b)で短時間で所定量のポリ(エチレン-c o-プロピレン)セグメントを合成することにより、ポリプロピレンセグメントとポリ(エチレン-c o-プロピレン)セグメントとが化学的に結合(共有結合)しているポリプロピレン-b-ポリ(エチレン-c o-プロピレン)を含んでなるプロピレン・エチレンブロックコポリマーである。

初めに、本発明のI(新規なポリプロピレン系ブロックコポリマー)について

詳細に説明する。

本発明 I は、上記のようにして得られたプロピレン・エチレンブロックコポリマーであって、重量平均分子量 (M_w) が 100,000 以上であり、ポリ(エチレン-*c o*-プロピレン)セグメント含有量が 5 重量%~100 重量%未満であり、かつ全エチレン含有量が 2~95 重量%であるプロピレン・エチレンブロックコポリマーに関するものである。

上記ブロックコポリマーは、触媒の予備接触方法、接触比率、電子供与性化合物の種類、添加比率、添加方法等により触媒活性を向上させ、かつ滞留時間を初めとする重合諸条件を検討して、新たに得られるようになったものである。

本発明 I のプロピレン・エチレンブロックコポリマーの重量平均分子量 (M_w) は、最終的な成形品の剛性、引張り強度、引張伸び、耐衝撃性に作用するため、 $M_w \geq 100,000$ であることが好ましく、さらに好ましくは $M_w \geq 180,000$ 、特に好ましくは $M_w \geq 280,000$ である。分子量の上限は特に限定はないが、実用的には、数百万程度である。

プロピレン・エチレンブロックコポリマーの分子量分布 (M_w/M_n) は 1.5 以下、3.5 以上、好ましくは 4.0 以上である。

本発明 I のプロピレン・エチレンブロックコポリマーはポリプロピレンセグメントとポリ(エチレン-*c o*-プロピレン)セグメントとが化学的に結合している割合が高いので、プロピレン・エチレンブロックコポリマー全体としての相溶性が良好であり、分子量分布を広く取ることが可能であり、従来の各種の成形機を使用して成形することができる。

しかし、分子量分布が上記範囲より過大になると得られる成形体の透明性と難白化性が低下し、また分子量分布が過小になると熔融時の流動性が悪くなり、成形性に問題が生じる。

プロピレン・エチレンブロックコポリマー中のポリ(エチレン-*c o*-プロピレン)セグメントの含有量は、最終的な成形体の諸物性に影響を与え、特に過小の場合には、耐衝撃性が低下し、一方過大の場合には剛性、引張り強度が低下す

る。ポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）セグメントの含有量は、5重量%～100重量%未満、好ましくは10～95重量%、特に好ましくは10～90重量%である。

プロピレン・エチレンブロックコポリマー中の全エチレン含有量は2～95重量%、好ましくは5～90重量%、さらに好ましくは5～80重量%、特に好ましくは10～70重量%である。

エチレン含有量も最終的な成形体の諸物性に影響を与え、少なくなると、耐衝撃性が低下し、多くなると透明性が低下する傾向にある。

また、本発明Iのプロピレン・エチレンブロックコポリマーは、チタンおよびハロゲン、あるいはチタン、マグネシウムおよびハロゲンからなる固体触媒成分と有機金属化合物からなるオレフィン重合触媒の存在下に重合されたものであり、ポリプロピレンセグメントはプロピレンの1-3付加及び1-2付加欠陥等を実質的に有しないものである。

プロピレン・エチレンブロックコポリマーの20℃キシレン抽出による可溶分も最終的な成形体の諸物性に影響を与える。

20℃キシレン可溶分は50重量%以下、好ましくは40重量%以下、より好ましくは30重量%以下である。

特に、過大の場合には、剛性、耐衝撃性、引張り強度、引張り伸びが低下するうえ、成形時の金型離型性が低下して、さらに成形品のべたつきが発生するために好ましくない。

本発明のプロピレン・エチレンブロックコポリマーはポリプロピレンセグメントとポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）セグメントとが化学的に結合している割合が高いので、20℃キシレン可溶分が少ない。

また、20℃キシレン不溶分、即ち、抽出残分中のポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）セグメント及びエチレン含有率があまり変わらないことが特徴である。

抽出残分中のポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）セグメントの残存率（抽出後／抽出前）は、50重量%以上、好ましくは70重量%以上、特に好ましくは

80重量%以上であり、90重量%以上とすることもできる。

また、抽出残分中の全エチレンの残存率（抽出後／抽出前）は、50重量%以上、好ましくは70重量%以上、特に好ましくは80重量%以上であり、90重量%以上とすることもできる。

プロピレン・エチレンブロックコポリマーのクロス分別クロマトグラフィー溶出終了温度は100～120℃、好ましくは105～120℃である。

プロピレン・エチレンブロックコポリマーをカラムに担持し、担持したポリマーを溶媒オルトジクロルベンゼン（ODCB）により、昇温溶出分別（TREF）を行うと、結晶性が低く融点の低い成分から溶離し、順次結晶性が高く融点の高い成分が溶離してくる。

各溶出温度幅（例えば2℃刻み）で溶出した各フラクションの重量平均分子量をGPCにより測定して、溶出温度変化による易溶解成分（即ちゴム成分）から難溶解成分（即ち結晶成分）と、GPCによる重量平均分子量による分布と、それらの量の関係を得ることができる。さらに必要であれば赤外分光光度計等によりエチレン／プロピレン組成比も見ることができる。

クロス分別クロマトグラフィーによれば、従来のブロックコポリマーやポリマーブレンドでは、多成分の混合物のために分子量－溶出温度データを鳥瞰図もしくは等高線微分で見ると、ゴム成分と結晶成分とが分離して観測される（2種類の混合物であれば、2分布に分離されて観測される。）。

これに対して、本発明のプロピレン・エチレンブロックコポリマーでは、低溶出温度から高溶出温度まで、単一の分布（もしくは連続的な2様分布）を持って検出され、さらに、溶出終了温度が低温側にシフトする。この結果、本発明のプロピレン・エチレンブロックコポリマーは単一成分であることを示唆している。

本発明のプロピレン・エチレンブロックコポリマーはポリプロピレンセグメントとポリ（エチレン－c o－プロピレン）セグメントとが化学的に結合している割合が高いので、高分子量溶出分中のエチレン含有量と低分子量溶出分中のエチレン含有量が近似している。この結果、プロピレン・エチレンブロックコポリマ

一全体としての均一性が良好であり、優れた物性バランスを与える。

プロピレン・エチレンブロックコポリマーの融点（結晶融解ピーク温度） T_m は135℃以上、好ましくは140℃以上、特に好ましくは150℃以上である。

T_m が高くなると機械的、熱的強度が高くなる傾向にある。

T_m が135℃未満では成形品のべたつきが発生するために好ましくない。

プロピレン・エチレンブロックコポリマーのメルトフローレート（MFR：温度230℃、荷重2.16kgfにおける、径2.095mm、長さ8mmのノズルからの10分間の溶融樹脂の吐出量g）は、0.1～1,000、好ましくは0.5～500である。

上記範囲より小さすぎると流動性が低下し、大きすぎる場合には機械的強度が低下する。

プロピレン・エチレンブロックコポリマーのメルトテンションは190℃、キャピラリー径2.095mm、押し出し速度20mm/min、巻き取り速度40rpmで、1.0g以上、好ましくは1.5g以上、特に好ましくは2.0g以上であり、この条件では測定不能なほど高くて好ましいものも得られる。

プロピレン・エチレンブロックコポリマーのPP部のガラス転移温度に基づく複素弾性率損失角正接（ $\tan \delta$ ）のピーク温度は-50～10℃、好ましくは-40～8℃であり、さらに好ましくは-30～6℃である。

上記 $\tan \delta$ ピーク温度が10℃以上になると透明性、難白化性が低下する。

従来のプロピレン・エチレンブロックコポリマーでは、プロピレン・エチレンコポリマーの-50℃付近の $\tan \delta$ ピークが明瞭なピークとなって低温側に現れ、ポリプロピレンの0℃付近のガラス転移温度の $\tan \delta$ ピークが明瞭なピークとなって高温側に現れ、両ピークの谷間が明瞭である。

これに対して、本発明のプロピレン・エチレンブロックコポリマーではプロピレン・エチレンコポリマーセグメントによる低温側の $\tan \delta$ ピークは上記従来のプロピレン・エチレンコポリマーのそれよりも高温側に移動し、ポリプロピレンセグメントによる高温側の $\tan \delta$ ピークは上記従来のポリプロピレンのそれ

よりも低温側に移動し、両ピークの谷間が不明瞭になる。

この結果、本発明のプロピレン・エチレンブロックコポリマーでは、従来のものと異なり、ポリプロピレンセグメントとポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）セグメントとが化学的に結合していることが示唆される。

プロピレン・エチレンブロックコポリマーの150℃における貯蔵弾性率（ E' ）は $(0.1 \sim 3.0) \times 10^7 \text{ dyne/cm}^2$ 、好ましくは $(0.2 \sim 2.5) \times 10^7 \text{ dyne/cm}^2$ 、特に好ましくは $(0.3 \sim 2.0) \times 10^7$ である。

上記 E' が $0.1 \times 10^7 \text{ dyne/cm}^2$ 未満では耐熱性が低下し、 $3.0 \times 10^7 \text{ dyne/cm}^2$ を超えると耐衝撃性が低下する。

E' は、本発明のプロピレン・エチレンブロックコポリマーではプロピレン・エチレンコポリマーセグメントの量が増加するにつれて、ほぼ直線的に減少する。即ち、加成性が見られる。

従来のプロピレン・エチレンブロックコポリマーでは、柔軟な材料を得るために、プロピレン・エチレンコポリマー量を増加させることで対応するが、更に柔軟さが必要な場合には各種のエラストマーをブレンドする。しかし、ブレンドでは必ずしも十分な分散が得られない。プロピレン・エチレンブロックコポリマーにエラストマーをブレンドする場合、エラストマー量が少ない場合は、硬いポリプロピレン相がマトリックス構造をとり、エラストマー相がドメイン構造をとるが、エラストマー量が多くなると、相構造が逆転し、柔らかなエラストマー相がマトリックス構造をとり、硬いポリプロピレン相がドメイン構造をとるようになるので、 E' は急激に低下する。即ち、加成性が見られない。

本発明のプロピレン・エチレンブロックコポリマーではコポリマー量が90%近くに増加しても、 E' の急激な低下は起こらない。

本発明のプロピレン・エチレンブロックコポリマーでは硬いものから柔軟なものまで、単一の製造品で対処することができるので、ブレンド工程が不要であり、製造段階でミクロ分散しているので分散の良好なものが得られ、所望の E' を有するプロピレン・エチレンブロックコポリマーを設計することが容易である。

このように、本発明のプロピレン・エチレンブロックコポリマーでは、ポリプロピレンセグメントとポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）セグメントとが化学的に結合（共有結合）していることが示唆される。

本発明では、所望のE'を有するプロピレン・エチレンブロックコポリマーを、上記直線関係を利用して容易に設計することができる。

プロピレン・エチレンブロックコポリマーの曲げ弾性率は50～1,400 MPa、好ましくは50～1,300 MPa、特に好ましくは100～1,200 MPaである。

上記範囲より小さすぎると耐熱性が低下し、大きすぎる場合には衝撃強度が不足する。

プロピレン・エチレンブロックコポリマーの引張降伏強度は5～40 MPa、好ましくは5～35 MPa、特に好ましくは5～30 MPaである。

上記範囲より小さすぎる場合には耐熱性が低下し、大きすぎる場合には衝撃強度が不足する。

プロピレン・エチレンブロックコポリマーの破断伸びは100%以上、好ましくは200%以上、特に好ましくは300%以上である。

上記範囲より小さすぎる場合には材料の強度不足となる。

プロピレン・エチレンブロックコポリマーの-20℃におけるアイゾット衝撃値は1.5 kJ/m²以上、好ましくは2.0 kJ/m²以上、特に好ましくは2.5 kJ/m²以上である。

上記範囲より小さすぎる場合には低温衝撃強度が不足する。

プロピレン・エチレンブロックコポリマーのヘイズは90%以下、好ましくは85%以下、特に好ましくは80%以下である。

上記範囲を超える場合には透明性が低下する。

プロピレン・エチレンブロックコポリマーの透明度は15%以上、好ましくは20%以上、特に好ましくは25%以上である。

上記範囲より小さ過ぎる場合には透視性が悪くなる。

プロピレン・エチレンブロックコポリマーの300%引張り時の白化度は、目視して認められないものがよく、特に500%引張り時の白化度が目視して認められないものがよい。

プロピレン・エチレンブロックコポリマーの荷重落下時における衝撃白化径が10mm以下、好ましくは1mm以下、特に好ましくは認められないものがよい。

本発明I～IIIにおいては、本発明の効果を阻害しない範囲で必要に応じて、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、造核剤、滑剤、難燃剤、アンチブロッキング剤、着色剤、無機質または有機質の充填剤などの各種添加剤、さらには種々の合成樹脂等を、単独で又は二種以上を混合して配合することができる。また、成形用のペレットにする方法としては、本発明のプロピレン・エチレンブロックコポリマー等、および、必要に応じて添加剤の所定量を、リボンブレンダー、タンブラーミキサー、ヘンシェルミキサー（商品名）、スーパーミキサーなどで攪拌混合し、ロール、バンバリミキサー、押出機などで熔融混練ペレタイズする方法を挙げることができる。

このようにして得られた本発明Iのポリプロピレンーbーポリ（エチレンーcープロピレン）は、射出成形、圧縮成形、真空成形、ブロー成形、押出成形、フィルム成形、フィルム成形、シート成形、紡糸することができる。

ポリ（エチレンーcープロピレン）含有率が低いブロックコポリマーから得られた成形品は、透明性、難白化性、引張り強度、引張り伸び、耐熱性のバランスに優れ、自動車内装材、家電製品、日用品、各種容器などに適した成形品となる。

また、ポリ（エチレンーcープロピレン）含有率が高いブロックコポリマーから得られた成形品は、透明性、難白化性、柔軟性に富み、耐衝撃性、機械的強度に優れた成形品を与える。

本発明Iの樹脂から得られた成形品は、曲げ弾性率が50～1,400、好ましくは50～1,300MPaのものである。

本発明Iの樹脂から得られた成形品は、引張強度が5～40、好ましくは5～

35 MPaのものである。

本発明 I の樹脂から得られた成形品は、破断伸びが100%以上、好ましくは200%以上のものである。

本発明 I の樹脂から得られた成形品は、アイゾット衝撃強度が1.5 kJ/m²以上、好ましくは2.0 kJ/m²のものである。

本発明 I の樹脂から得られた成形品は、ヘイズが90%以下、好ましくは85%以下のものである。

本発明 I の樹脂から得られた成形品は、透明度が15%以上、好ましくは20%以上のものである。

本発明 I の樹脂から得られた成形品は、引張り白化がないものが好ましい。

本発明 I の樹脂から得られた成形品は、衝撃白化径が10 mm以下、好ましくはないものである。

次に、本発明のII（成形用難白化性透明ポリプロピレン系樹脂及び成形品）について詳細に説明する。

本発明IIに係るポリプロピレンーbーポリ（エチレンーcープロピレン）中のポリ（エチレンーcープロピレン）セグメントの含有量は、最終的な成形体の諸物性に影響を与え、特に過小の場合には、耐衝撃性が低下し、一方過大の場合には剛性、引張り強度が低下する。ポリ（エチレンーcープロピレン）セグメントの含有量は、5重量%～50重量%未満、好ましくは10～50重量%未満である。

ポリプロピレンーbーポリ（エチレンーcープロピレン）中の全エチレン含有率は0.25～47.5重量%、好ましくは0.3～47重量%、さらに好ましくは0.5～45重量%、特に好ましくは1～40重量%である。

さらに、ポリ（エチレンーcープロピレン）セグメント中のエチレン含有量も最終的な成形体の諸物性に影響を与え、特に過小の場合には、耐衝撃性が低下し、一方過大の場合には透明性が低下する。ポリ（エチレンーcープロピレ

ン) セグメント中のエチレン含有量は、5～95重量%、好ましくは10～90重量%、特に好ましくは20～80重量%である。

ポリプロピレンーbーポリ (エチレンーcープロピレン) の重量平均分子量 (M_w) は、最終的な成形品の剛性、引張り強度、引張り伸び、耐衝撃性に作用するため、 $M_w \geq 30,000$ であり、好ましくは $M_w \geq 50,000$ であり、さらに好ましくは $M_w \geq 100,000$ である。分子量の上限は特に限定はないが、実用的には、数百万程度であると考えられる。

ポリプロピレンーbーポリ (エチレンーcープロピレン) の分子量分布 (M_w/M_n) は、特に制限はないが1.5以下、好ましくは3.5～1.0である。分子量分布が過大になると得られる成形体の透明性と難白化性が低下する。また、分子量分布が過小になると得られる成形体の流動性が低下する。

ポリプロピレンーbーポリ (エチレンーcープロピレン) の融点 (結晶融解ピーク温度) T_m は135℃以上、好ましくは140℃以上、特に好ましくは150℃以上である。

T_m が高くなると機械的、熱的強度が高くなる傾向にある。

T_m が135℃未満では成形品のべたつきが発生するために好ましくない。

ポリプロピレンーbーポリ (エチレンーcープロピレン) の20℃キシレン抽出による可溶分も最終的な成形体の諸物性に影響を与え、特に過大の場合には、剛性、耐衝撃性、引張り強度、引張り伸びが低下するうえ成形時の金型離型性が低下し、さらに成形品のべたつきが発生するために好ましくない。20℃キシレン抽出可溶分は、50重量%以下であることが好ましく、更に好ましくは40重量%以下である。

特に、過大の場合には、剛性、耐衝撃性、引張り強度、引張り伸びが低下するうえ、成形時の金型離型性が低下して、さらに成形品のべたつきが発生するために好ましくない。

本発明IIのプロピレン・エチレンブロックコポリマーはポリプロピレンセグメントとポリ (エチレンーcープロピレン) セグメントとが化学的に結合してい

る割合が高いため、20℃キシレン可溶分が少ない。

また、20℃キシレン不溶分、即ち、抽出残分中のポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）セグメント及びエチレン含有率があまり変わらないことが特徴である。

抽出残分中のポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）セグメントの残存率（抽出後／抽出前）は、50重量%以上、好ましくは70重量%以上、特に好ましくは80重量%以上であり、90重量%以上とすることもできる。

また、抽出残分中の全エチレンの残存率（抽出後／抽出前）は、50重量%以上、好ましくは70重量%以上、特に好ましくは80重量%以上であり、90重量%以上とすることもできる。

このようにして得られた本発明IIの成形用難白化性透明ポリプロピレン系樹脂は、射出成形、圧縮成形、真空成形、ブロー成形、押出成形、フィルム成形、シート成形、紡糸することができ、得られた成形品は、透明性、難白化性、引張り強度、引張り伸び、耐熱性のバランスに優れ、自動車内装材、家電製品、日用品、各種容器などに適した成形品となる。

本発明IIの樹脂から得られた成形品は、曲げ弾性率が400～1,400MPa、好ましくは500～1,300MPaのものである。

本発明IIの樹脂から得られた成形品は、引張強度が10～35MPa、好ましくは15～30MPaのものである。

本発明IIの樹脂から得られた成形品は、破断伸びが100%以上、好ましくは200%以上のものである。

本発明IIの樹脂から得られた成形品は、アイゾット衝撃強度が2.5以上、好ましくは3.0～30kJ/m²のものである。

本発明IIの樹脂から得られた成形品は、ヘイズが80%以下、好ましくは70%以下のものである。

本発明IIの樹脂から得られた成形品は、透明度が25%以上、好ましくは30%以上のものである。

本発明IIの樹脂から得られた成形品は、300%引張時に引張り白化がないも

のが好ましい。

本発明IIの樹脂から得られた成形品は、衝撃白化径が10mm以下、好ましくは0.5mm以下のものである。

次に、本発明のIII（成形用エラストマー及び成形品）について詳細に説明する。

本発明IIIに係るポリプロピレン-*b*-ポリ（エチレン-*c*o-プロピレン）中のポリ（エチレン-*c*o-プロピレン）セグメントの含有量は、最終的な成形体の諸物性に影響を与え、特に過小の場合には、柔軟性が低下し、一方過大の場合には剛性、引張り強度が低下する。ポリ（エチレン-*c*o-プロピレン）セグメントの含有量は、50～99重量%、好ましくは50～95重量%である。

ポリプロピレン-*b*-ポリ（エチレン-*c*o-プロピレン）中の全エチレン含有率は2.5～98重量%、好ましくは3～95重量%、さらに好ましくは5～90重量%、特に好ましくは10～80重量%である。

さらに、ポリ（エチレン-*c*o-プロピレン）セグメント中のエチレン含有量も最終的な成形体の諸物性に影響を与え、特に過小の場合には、柔軟性、耐衝撃性が低下し、一方過大の場合には柔軟性が低下する。ポリ（エチレン-*c*o-プロピレン）セグメント中のエチレン含有量は5～99重量%、好ましくは10～90重量%、更に好ましくは20～80重量%である。

ポリプロピレン-*b*-ポリ（エチレン-*c*o-プロピレン）の重量平均分子量（ M_w ）は、最終的な成形品の剛性、引張り強度、耐衝撃性に作用するため、 $M_w \geq 30,000$ であることが好ましく、さらに好ましくは $M_w \geq 50,000$ であり、さらに好ましくは $M_w \geq 100,000$ である。分子量の上限は特に限定はないが、実用的には、数百万程度である。

ポリプロピレン-*b*-ポリ（エチレン-*c*o-プロピレン）の分子量分布（ M_w/M_n ）は、特に制約はないが1.5以下、好ましくは3.5～1.0である。分子量分布が過大になると得られる成形体の透明性と難白化性が低下する。また、分子量分布が過小になると流動性が低下するので、成形性が悪くなる。

ポリプロピレンー α -ポリ（エチレンー α -プロピレン）の20℃キシレン抽出による可溶分も最終的な成形体の諸物性に影響を与え、特に過大の場合には、剛性、引張り強度が低下するうえ成形時の金型離型性が低下し、さらに成形品のべたつきが発生するために好ましくない。50重量%以下であることが好ましく、さらに好ましくは、40重量%以下である。

本発明IIIのポリプロピレン・エチレンブロックコポリマーはポリプロピレンセグメントとポリ（エチレンー α -プロピレン）セグメントとが化学的に結合している割合が高いため、20℃キシレン可溶分が少ない。

また、20℃キシレン不溶分、即ち、抽出残分中のポリ（エチレンー α -プロピレン）セグメント及びエチレン含有率があまり変わらないことが特徴である。

抽出残分中のポリ（エチレンー α -プロピレン）セグメントの残存率（抽出後／抽出前）は、50重量%以上、好ましくは70重量%以上、特に好ましくは80重量%以上であり、90重量%以上とすることもできる。

また、抽出残分中の全エチレン含有率の残存率（抽出後／抽出前）は、50重量%以上、好ましくは70重量%以上、特に好ましくは80重量%以上であり、90重量%以上とすることもできる。

ポリプロピレンー α -ポリ（エチレンー α -プロピレン）の融点（結晶融解ピーク温度） T_m は135℃以上、好ましくは140℃以上、特に好ましくは150℃以上である。

T_m が高くなると機械的、熱的強度が高くなる傾向にある。

T_m が135℃未満では成形品のべたつきが発生するために好ましくない。

本発明IIIの成形用エラストマーから得られた成形品は、曲げ弾性率が100～500MPa、好ましくは200～500MPaのものである。

本発明IIIの成形用エラストマーから得られた成形品は、破断伸びが100%以上、好ましくは300%以上のものである。

本発明IIIの成形用エラストマーから得られた成形品は、-20℃におけるアイ

ゾット衝撃強度が 6 kJ/m^2 以上、好ましくは 10 kJ/m^2 以上ないし破断しないものである。

本発明IIIの成形用エラストマーから得られた成形品は、300%引張時に引張り白化がないものがよい。

このようにして得られた本発明IIIの成形用エラストマーは、射出成形、圧縮成形、真空成形、ブロー成形、押出成形、フィルム成形、シート成形、カレンダー成形などの各種成形法により種々の成形品に供しうる。

本発明IIIの成形用エラストマーは、無可塑エラストマーであり、材料特性調整のためにエチレン系エラストマーやスチレン系エラストマーもしくはその水素添加物等を加えずに使用することができる。

実施例

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

なお、実施例および比較例で用いた評価方法は次の方法によった。

(1) 重量平均分子量 (M_w)、分子量分布 (M_w/M_n) : 試料を 135°C でオルトジクロロベンゼンに溶解させ、GPC装置 (SSC7100 センシュウ化学製) を用いて測定した。分子量分布 (M_w/M_n) は、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) から常法により求めた。

(2) エチレン含有量 (重量%) : エチレン含有率が既知の各種の重合タイプのコポリマー、及びポリプロピレンとポリエチレンとの種々の混合比のサンプルを使用して、赤外線吸収 (IR) スペクトル法及び核磁気共鳴 (NMR) スペクトル法による、重合タイプ、エチレン含有率別の多数の検量線を作成して、上記検量線の適切なものを使用して、常法の吸収帯を使用して面積吸光度、又は線吸光度によりエチレン含有率を測定した。

コポリマー部のエチレン含有率 (EL : 重量%) は次式により換算する。

$$\text{EL (重量\%)} = \text{全エチレン含有率 (重量\%)} \times 100 / \text{C0含有率}$$

(上式でC0含有率(重量%)はコポリマー部重合量 $\times 100 /$ (ポリプロピレン部の重合量+コポリマー部重合量)で表される。)

なお、ポリ(エチレン-*c o*-プロピレン)セグメント含有量(C0含有率)は試料の単位重量当たりのポリプロピレンセグメント部の融解潜熱量を、アイソタクチックポリプロピレンのみの融解潜熱量(113 J/g)と比較しても得られる。ただし、全エチレン含有率によっても、ポリマーの種類によっても検量線が異なるので、上記全エチレン含有率の測定と同様に、全エチレン含有率の範囲毎、重合の種類毎により多数の検量線を用意しておき、場合によっては試料を溶剤分離して、抽出分、残分について測定し、求めることもできる。

上記ポリプロピレンセグメント部の融解潜熱量の測定方法は下記による。

装置：DSC(パーキンエルマー社製DSC-7型)

昇温速度10℃/分で200℃迄昇温し、10分間保持した後、降温速度10℃/分で-100℃まで降温し、10分間保持して、熱履歴を一定にした後、10℃/分で200℃迄昇温し融解曲線を得て、温度130~175℃迄のピークをポリプロピレンセグメント部の融解潜熱量とした。

(3) 20℃キシレン抽出量(重量%)：1リットルビーカーに試料0.1g、キシレン200mlを加え、室温で5時間攪拌後、テフロン製メンブランフィルターで濾過し、濾残を70℃、12時間減圧乾燥して秤量し、抽出量を求める。抽出残分を抽残と略すことがある。

また、抽残のコポリマー含有率及びエチレン含有率(全エチレン含有率を意味する)が測定される。

(4) ヘイズ及び透明度：ASTM D1003に準拠し、厚さ0.5mm、200℃溶融プレス成形シートを東洋精機(株)社製ヘイズガードプラスを用いて測定した。

(5) 引張強度及び伸び：JIS K6758に準拠し、引っ張り速度50mm分で測定した。

(6) 曲げ弾性率：JIS K6758に準拠し、曲げ速度1mm/分、支点間

距離 30 mm で測定した。

(7) アイゾット衝撃強度：JIS K 6758 に準拠し、 -40°C 、 -20°C 、 23°C の各温度で、特に -20°C で、40 kg 荷重で測定した。

なお、本発明のIIでは、 -20°C 、40 kg 荷重で測定した値である。

また、本発明のIIIでは、 23°C 、40 kg 荷重で測定した値である。

(8) 引張り白化：引張試験において300%引張り時のテストピースの白化度を目視で評価した。

評価結果 ○：白化なし、△：わずかに白化、×：著しく白化。

(9) 衝撃白化：上記条件で調製した $40 \times 40 \times 2.0$ mmの平板状の成形品のサンプルをデュポン衝撃試験機（東洋精機（株）社製）を用い、下記の条件で荷重を落とし、その衝撃により平板に生じる白化点の直径を測定した。

撃芯先端 0.635 cm R

受け台 3.00 cm Φ

荷重 500 g

荷重落下高さ 500 cm

なお、本発明IIでは、 $40 \times 40 \times 2$ mmの平板状のものを使用した。

なお、本発明IIIでも、 $40 \times 40 \times 2$ mmの平板状のものを使用した。

(10) MFR (g)：ASTM D 1238 に準拠して、 230°C 、2.16 kg 荷重における10分間における樹脂の押出量。

(11) $\tan \delta$ 及び E'

動的粘弾性の温度依存性により測定した。

装置：レオロジー（株）社製 DVE-V4-FT

試料作製：プレスシート（ 200°C 溶融、 18°C 冷却）

試料サイズ：幅 5 mm、厚み 0.2 mm

測定周波数：10 Hz

測定モード：引っ張り

歪み：0.05%

昇温速度：3℃／分

(12) クロス分別クロマトグラフィー (CFC) による溶出終了温度の測定

装置：ダイヤインスツルメンツ (株) 社製CFC T-150A

溶媒：ODCB

コーティング条件：降温時間270分 (135→0℃)、降温時間30分 (0℃)

測定開始温度：0℃

ポリマー濃度：4mg／ml

溶出区分：2℃

(13) メルトテンション

東洋精機 (株) 社製メルトテンションテスターを使用して、樹脂加熱温度190℃、キャピラリー径2.095mm、押し出し速度20mm／20min、巻き取り速度40rpmで行った。

本発明I～IIIの実施例におけるプロピレン・エチレンブロックコポリマーの共通な製造方法について説明する。

[プロピレン・エチレンブロックコポリマーの製造]

本発明のプロピレン・エチレンブロックコポリマーは、例示として、図9に示す方法により製造されたが、本発明のプロピレン・エチレンブロックコポリマーはこの製造方法により限定されるものではない。

実施例に用いた本発明のプロピレン・エチレンブロックコポリマーは、チタン担持型塩素含有マグネシウム触媒を使用して下記のようにして製造した。

<予備処理> 容器Aにトルエン、トリエチルアルミニウム (東ソーアクゾ

(株) 社製) トルエン溶液、必要に応じて有機ケイ素化合物のような電子供与性化合物、チタン担持型塩素含有マグネシウム触媒 (Ti担持型Mg触媒と略す)

(東邦チタニウム (株) 社製「THC-C触媒」) を収容し、30℃で3分間予め混合接触させた。このときのAl／Tiモル比は例えば3、Si／Tiモル比

は例えば1である。

＜重合＞ 容器Bにはトルエン、トリエチルアルミニウムトルエン溶液及びプロピレンを収容し、容器Cにはトルエン、エチレン及びプロピレン混合物を収容し、容器B及びCの温度を30℃に保った。また、容器Dにはイソプロピルアルコールを収容し、温度を15℃に保った。

さらに、重合領域aおよび重合領域bの温度を25℃に保ち、反応マスの滞留時間が領域aにおいて所定時間になるように、容器A～Cを窒素で加圧し、重合を行い、容器Aの触媒を所定量流出させた時点で重合を終了させた。

重合終了後、容器Dより生成物を抜き出し、35%塩酸溶液を加え、24時間攪拌した後、生成ポリマーを濾過し、イソプロピルアルコール1リットルで3回、ついで1リットルのイオン交換水で3回洗浄後、濾過し、60℃で8時間減圧乾燥して目的とするブロックコポリマーのパウダーを得た。

以下、本発明Iの実施例について説明する。

[実施例I-1～I-8]

初めに、実施例I-1を代表に用いて、製造法をさらに詳細に説明する。

＜予備処理＞ 容器Aにトルエン1リットル、トリエチルアルミニウム2mol／リットルトルエン溶液30ml、有機ケイ素化合物としてジイソプロピルジメトキシシラン3.5g(0.02mol)(チッソ(株)社製)、チタン担持型塩素含有マグネシウム触媒(THC-C触媒)35gを収容し、30℃で3分間予め混合接触させた。このときのAl／Tiモル比は3、Si／Tiモル比は1である。

＜重合＞ 容器Bにはトルエン200ml、トリエチルアルミニウム2mol／リットルトルエン溶液240ml及びプロピレン300g(7.1mol)を収容し、容器Cにはトルエン900ml、エチレン15g(0.5mol)及びプロピレン35g(0.8mol)を収容し、容器B及びCの温度を30℃に保った。また、容器Dにはイソプロピルアルコール5リットルを収容し、温度を15

℃に保った。

さらに、重合領域 a（管長 2 m）および b（管長 25 cm）の温度を 25℃に保ち、それぞれの領域における反応マスの滞留時間が、領域 a において 0.6 秒、領域 b において 0.15 秒になるように容器 A～C を窒素で加圧し、重合を行い、容器 A の触媒を 20 g～25 g 流出させた時点で重合を終了させた。

重合終了後、容器 D より生成物を抜き出し、35%塩酸溶液 100 ml を加え、24 時間攪拌した後、生成ポリマーを濾過し、イソプロピルアルコール 1 リットルで 3 回、ついで 1 リットルのイオン交換水で 3 回洗浄後、濾過し、60℃で 8 時間減圧乾燥して目的とするブロックコポリマーのパウダーを 39.3 g 得た。

このときのブロックコポリマーの重量平均分子量は 29 万、コポリマー含量は 13.5 wt%、全エチレン含量は 3.5 wt% であった。得られたブロックコポリマーの 1 秒当たりの触媒活性は 2.6 g/g-触媒（ここでは固体触媒をいう）であった。

実施例 I-2～I-8 では、管長、滞留時間、重合温度、プロピレン重合量、プロピレン/エチレン比を変えて実施例 I-1 と同様に重合を行った。

生成したプロピレン・エチレンブロックコポリマーの物性を表 I-1 の (a)～(h) に示す。

[比較例 I-1～6]

比較例では、以下のものを使用した（いずれもチッソ石油化学（株）製である）。それらの物性を表 I-1 に示す。

(i) 結晶性プロピレン単独重合体

(j) プロピレン・エチレンランダム共重合体：エチレン含有量 2.5 重量%

(k) プロピレン・エチレン・ブテンランダム共重合体：エチレン含有量 3.1 重量%、ブテン含有量 2.5 重量%

(l) 従来のプロピレン・エチレンブロック共重合体：ポリプロピレン部 86 重量%重合後、コポリマー部 14 重量%重合したもの

(m) 従来のプロピレン・エチレンブロック共重合体：ポリプロピレン部 81%

重合後、コポリマー部 19% 重合したもの

(n) ランダム-ブロック共重合体：エチレン含有量 1.5 重量%のプロピレン・エチレンランダム共重合体 88 重量%を重合した後、プロピレン・エチレンランダム共重合体 12 重量%を重合した（なお後者のプロピレン・エチレンランダム共重合体 12 重量%中のエチレン含有量は 45 重量%である）。

[成形品の物性]

実施例 I-1～I-8 及び比較例 I-1～I-6 で得られた樹脂のパウダー 30 g にフェノール系熱安定剤 0.03 g、ステアリン酸カルシウム 0.03 g を加えて、混合機（ミクロ型 S-3 透視式混合器、筒井理化化学機械（株）製）を用いて、室温下に 10 分混合し、混合物を小型混練押出機（CSI-マックスミキシングエクストルuder；型式 194AV 東洋精機（株））用いて、シリンダーおよびダイス温度 200℃で混練し、ペレット化した。

上記のようにして得られたペレットを小型射出成形機（CS-ミニマックス・モルダー、型式 CS-183MMX、東洋精機（株）製）を使用して熔融温度 200℃、回転数 200 rpm、金型温度 18℃で小型テストピースを作製した。（図 1 参照）テストピースにおいては、湿度 50%、室温 23℃の恒温室内で 72 時間状態調節した。

得られたテストピースについて前記の方法に基づき物性値を測定し、外観の評価をおこなった。その結果を表 I-1 に示した。

実施例と比較例では、それぞれ樹脂を単独使用したが、実施例の成形品の方が全体に物性バランスが優れており、特に、透明度、引張白化、衝撃白化径、破断伸び等の点で優れていた。

（以下、この頁余白）

表 I - 1

| | 実施例 I-1 | 実施例 I-2 | 実施例 I-3 | 実施例 I-4 | 実施例 I-5 | 実施例 I-6 | 実施例 I-7 | 実施例 I-8 | 比較例 I-1 | 比較例 I-2 | 比較例 I-3 | 比較例 I-4 | 比較例 I-5 | 比較例 I-6 |
|-------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 種類 | (a) | (b) | (c) | (d) | (e) | (f) | (g) | (h) | (i) | (j) | (k) | (l) | (m) | (n) |
| Mw ($\times 10^{-4}$) | 29 | 30 | 28 | 45.8 | 34 | 34 | 12 | 9.5 | 25 | 23 | 23 | 30 | 30 | 31 |
| Mw/Mn | 9.9 | 13.0 | 5.9 | 9.5 | 6.6 | 8.4 | 4.2 | 12.0 | — | — | — | — | — | — |
| CO (%) | 13.5 | 20.4 | 42.7 | 43.6 | 68.1 | 80.5 | 64.1 | 54.7 | 0 | 100 | 100 | 14.0 | 19.0 | 12.0 |
| EL (%) | 3.5 | 6.8 | 14.4 | 14.3 | 21.5 | 21.5 | 22.7 | 21.6 | 0 | 2.5 | 3.1* | 7.5 | 9.0 | 5.4 |
| XLsolb (%) | 6.6 | 3.0 | 3.6 | 1.4 | 12.4 | 17.7 | 23.1 | 26.6 | 0.7 | 0.8 | 0.8 | 7.0 | 8.3 | 5.9 |
| 抽出率 (%) | 14.0 | 21.5 | 40.5 | 45.7 | 58.0 | 63.3 | 53.0 | 45.5 | 0 | 100 | 100 | 4.2 | 5.7 | 3.5 |
| 抽出終了温度 (°C) | 3.6 | 7.2 | 15.0 | 14.2 | 20.1 | 18.9 | 21.0 | 20.3 | 0 | 2.4 | 2.8 | 2.5 | 3.0 | 2.0 |
| 溶出温度 (°C) | 120 | 120 | 115 | 115 | 110 | 110 | 112 | 110 | 120 | 106 | 106 | 120 | 120 | 120 |
| Tm (°C) | 159.4 | 159.4 | 160.9 | 160.8 | 158.5 | 155.2 | 157.5 | 158.5 | 161.0 | 138 | 135 | 160 | 160 | 145 |
| MFR | 2.1 | 1.9 | 2.0 | 1.0 | 1.8 | 2.0 | 25 | 200 | 6.0 | 8.0 | 7.0 | 2.5 | 2.5 | 2.0 |
| tan δ (°C) | 6.0 | 3.0 | 2.7 | 2.8 | -0.5 | -0.4 | -3.1 | -0.4 | 14.9 | 8.9 | 8.7 | 11.8 | 14.7 | 8.8 |
| E' (°C) | 16.1 | 4.9 | 5.1 | 3.0 | 1.4 | 1.2 | 0.7 | 0.5 | 56.1 | 0.3 | 0.4 | 26.3 | 22.6 | 2.5 |
| tan δ (°C) | 2.3 | 2.4 | 2.3 | 3.0 | 2.4 | 2.3 | 測定不能 | 測定不能 | 1.2 | 1.0 | 1.1 | 2.1 | 2.0 | 1.8 |
| 成形品物性 | | | | | | | | | | | | | | |
| 引張強度 | 961 | 695 | 470 | 458 | 260 | 146 | 132 | 206 | 1400 | 798 | 767 | 838 | 720 | 711 |
| 引張伸び | 27.5 | 22.9 | 17.8 | 19.2 | 12.1 | 9.5 | 6.8 | 8.1 | 33.7 | 25.3 | 24.8 | 24.6 | 22.0 | 21.0 |
| 破断伸び | 430 | 400 | 410 | 447 | 420 | 435 | 350 | 320 | 410 | 430 | 440 | 340 | 342 | 440 |
| 12衝撃強度 | 3.8 | 7.2 | 15.4 | 26.4 | NB | NB | NB | 14.0 | 2.3 | 2.7 | 2.8 | 9.9 | 13.7 | 11.3 |
| へイズ (%) | 65.4 | 63.8 | 66.0 | 73.0 | 70.0 | 72.3 | 65.5 | 70.0 | 76.8 | 63.2 | 64.7 | 92.3 | 93.8 | 86.1 |
| 透明度 (%) | 55.5 | 53.6 | 53.5 | 50.8 | 40.0 | 38.0 | 45.0 | 40.0 | 14.5 | 21.4 | 22.6 | 13.7 | 12.5 | 17.6 |
| 引張白化 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | △ | △ | × | × | × |
| 衝撃白化径 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 15 | 15 | 10 |

CO : 本発明のプロピレン・イソブレン・ロクソボリマー中のポリ(イソブレン-co-プロピレン)セグメントの含有率 (重量%)、又は、従来のプロピレン・イソブレン・ロクソボリマー中のイソブレン・セグメントの含有率 (重量%)

EL : 本発明又は従来の発明のプロピレン・イソブレン・ロクソボリマー中のイソブレン含有率 (重量%)

Mw : 重量平均分子量

Tm : 結晶融解ピーク温度 (°C)

tan δ : 120°CのPP部における転移温度に基づく損失角正接のピーク温度 (°C)

破断伸び (%)

12衝撃強度 : 20°Cのアイソキナティック衝撃強度 (kJ/m²)

へイズ : 20°Cのアイソキナティック衝撃強度 (kJ/m²)

透明度 : 20°Cのアイソキナティック衝撃強度 (kJ/m²)

引張白化径 : 20°Cのアイソキナティック衝撃強度 (kJ/m²)

衝撃白化径 (mm)

*1 : 実施例 I-1 重量%、プロピレン 2.5 重量% 含有

プロピレン : 東洋精機製マルチデンジョンアスナー使用、190°C、プロピレン径 2.095mm、押し出し速度 20mm/min、巻き取り速度 40rpm

E' : 150°Cの貯蔵弾性率 ($\times 10^7$ dyne/cm²)

本発明 I の産業上の利用可能性

本発明 I のプロピレン・エチレンブロックコポリマーを単独で使用して、高い透明性、難白化性を示しながら、引張り強度、引張り伸び、耐衝撃性、耐熱性のバランスに優れた成形品が得られた。

本発明 I のプロピレン・エチレンブロックコポリマーは、射出成形、圧縮成形、真空成形、ブロー成形、押出成形、フィルム成形、シート成形、紡糸することができ、得られた成形品は、透明性、難白化性、引張り強度、引張り伸び、耐熱性のバランスに優れ、自動車内装材、家電製品、日用品、各種容器などに適した成形品となる。

以下、本発明 II の実施例について説明する。

本発明 II の実施例に用いた難白化性透明ポリプロピレン系樹脂は、以下のものである。

(B) ポリプロピレンー b ーポリ (エチレンー c ープロピレン)

(a) 重量平均分子量 (Mw) 300,000、分子量分布 (Mw/Mn) 6.0、ポリ (エチレンー c ープロピレン) セグメント含有量 9.1 重量%、エチレン含有量 3.5 重量%。

(b) 重量平均分子量 (Mw) 300,000、分子量分布 (Mw/Mn) 6.0、ポリ (エチレンー c ープロピレン) セグメント含有量 20.4 重量%、エチレン含有量 6.8 重量%。

(c) 重量平均分子量 (Mw) 280,000、分子量分布 (Mw/Mn) 5.9、ポリ (エチレンー c ープロピレン) セグメント含有量 46.3 重量%、エチレン含有量 14.4 重量%。

上記実施例 II-1 における (a) のポリプロピレンー b ーポリ (エチレンー c ープロピレン) を代表に用いて、製造法をさらに詳細に説明する。

<予備処理> 容器 A にトルエン 1 リットル、トリエチルアルミニウム 2 ml / リットルトルエン溶液 30 ml、有機ケイ素化合物としてジイソプロピルジメ

トキシシラン 3.5 g (0.02 mol) (チッソ (株) 社製)、チタン担持型塩素含有マグネシウム触媒 (THC-C 触媒) 35 g を収容し、30℃で3分間予め混合接触させた。このときの Al/Ti モル比は 3、Si/Ti モル比は 1 である。

<重合> 容器 B にはトルエン 200 ml、トリエチルアルミニウム 2 mol / リットルトルエン溶液 240 ml 及びプロピレン 300 g (7.1 mol) を収容し、容器 C にはトルエン 900 ml、エチレン 15 g (0.5 mol) 及びプロピレン 35 g (0.8 mol) を収容し、容器 B 及び C の温度を 30℃に保った。また、容器 D にはイソプロピルアルコール 5 リットルを収容し、温度を 15℃に保った。

さらに、重合領域 a (管長 2 m) および b (管長 25 cm) の温度を 25℃に保ち、それぞれの領域における反応マスの滞留時間が、領域 a において 0.6 秒、領域 b において 0.15 秒になるように容器 A~C を窒素で加圧し、重合を行い、容器 A の触媒を 20 g ~ 25 g 流出させた時点で重合を終了させた。

重合終了後、容器 D より生成物を抜き出し、35%塩酸溶液 100 ml を加え、24 時間攪拌した後、生成ポリマーを濾過し、イソプロピルアルコール 1 リットルで 3 回、ついで 1 リットルのイオン交換水で 3 回洗浄後、濾過し、60℃で 8 時間減圧乾燥して目的とするブロックコポリマーのパウダーを 38.5 g 得た。

このときのブロックコポリマーの重量平均分子量は 30 万、コポリマー含量は 9.1 wt %、全エチレン含量は 3.5 wt % であった。得られたブロックコポリマーの 1 秒当たりの触媒活性は 2.6 g/g-触媒 (ここでは固体触媒をいう) であった。

実施例 II-2 の (b) 及び実施例 II-3 の (c) の各ポリプロピレン-b-ポリ (エチレン-co-プロピレン) では、管長、滞留時間、重合温度、プロピレン重合量、プロピレン/エチレン比を変えて、上記実施例 II-1 の (a) と同様に重合を行った。

本発明 II の比較例では、以下のものを使用してポリプロピレン系樹組成物を製

造した。

(A) プロピレン系ポリマー

(0) ポリプロピレン

(a) 結晶性プロピレン単独重合体 (チッソ石油化学 (株) 製) : 重量平均分子量 (Mw) 280,000、MFR 6 g/10 min。

(II) プロピレン-エチレンランダム共重合体

(b) プロピレン-エチレンランダム共重合体 (チッソ石油化学 (株) 製) : 重量平均分子量 (Mw) 230,000、エチレン含有量 2.5 重量%、MFR 8 g/10 min

(c) プロピレン-エチレン-ブテンランダム共重合体 (チッソ石油化学 (株) 製) : エチレン含有量 3.1 重量%、ブテン含有量 2.4 重量%、MFR 7 g/10 min。

(I) 従来のプロピレン-エチレンブロック共重合体

(d) プロピレン系ブロック共重合体 (チッソ石油化学 (株) 製) : エチレン含有量 7.5 重量%、MFR 2.5 g/10 min。

(e) プロピレン系ブロック共重合体 (チッソ石油化学 (株) 製) : エチレン含有量 9.0 重量%、MFR 2.5 g/10 min。

(f) プロピレン系ブロック共重合体 (チッソ石油化学 (株) 製、エチレン含有量 5.4 重量%、MFR 2.0 g/10 min)

[実施例 II-1 ~ II-3 及び比較例 II-1 ~ II-6]

実施例 II-1 ~ II-3 及び比較例 II-1 ~ II-6 では、上記の樹脂をいずれも単独使用して以下の方法でペレット化した。

上記の樹脂のパウダー 30 g にフェノール系熱安定剤、0.03 g、ステアリン酸カルシウム 0.03 g を加えて、混合機 (ミクロ型 S-3 透視式混合器、筒井理化化学機械 (株) 製) を用いて、室温下に 10 分混合し、混合物を小型混練押出機 (CSI-マックスミキシングエクストルーダー; 型式 194AV 東洋精

機（株））用いて、シリンダーおよびダイス温度 200℃で混練し、ペレット化した。

上記のようにして得られたペレットを小型射出成形機（CS－ミニマックス・モルダー、型式CS－183MMX、東洋精機（株）製）を使用して熔融温度 200℃、金型温度 18℃で、小型テストピースを作製した。テストピースにおいては、湿度 50%、室温 23℃の恒温室内で 72 時間状態調節した。

得られたテストピースについて前記の方法に基づき物性値を測定し、外観の評価をおこなった。その結果を表II－1に示した。

実施例と比較例では、それぞれ樹脂を単独使用したが、実施例の成形品の方が破断点伸び、透明度、引張白化、衝撃白化径等の点で優れていた。

（以下、この頁余白）

表II-1

| | 実施例 II-1 | 実施例 II-2 | 実施例 II-3 | 比較例 II-1 | 比較例 II-2 | 比較例 II-3 | 比較例 II-4 | 比較例 II-5 | 比較例 II-6 |
|------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| (A) | - | - | - | (a) | | | | | |
| (O) 種類 | | | | 100 | | | | | |
| 重量部 | | | | 25 | | | | | |
| Mw (X10 ⁴) | | | | 161.0 | | | | | |
| Tm (°C) | | | | 6.0 | | | | | |
| MFR | | | | | | | | | |
| (I) 種類 | | | | | | | (d) | (e) | (f) |
| 重量部 | | | | | | | 100 | 100 | 100 |
| Mw (X10 ⁴) | | | | | | | 30 | 30 | 31 |
| CO (%) | | | | | | | 14.0 | 19.0 | 12 |
| EL (%) | | | | | | | 7.5 | 9.0 | 5.4 |
| Tm (°C) | | | | | | | 161 | 161 | 136 |
| MFR | | | | | | | 2.5 | 2.5 | 2.0 |
| (II) 種類 | | | | | (b) | (c) | | | |
| 重量部 | | | | | 100 | 100 | | | |
| Mw (X10 ⁴) | | | | | 23 | 23 | | | |
| EL (%) | | | | | 2.5 | 3.1 | | | |
| BT (%) | | | | | | 2.4 | | | |
| Tm (°C) | | | | | 136 | 133 | | | |
| MFR | | | | | 8.0 | 7.0 | | | |
| (B) 種類 | (a) | (b) | (c) | - | - | - | - | - | - |
| 重量部 | 100 | 100 | 100 | | | | | | |
| Mw (X10 ⁴) | 30 | 30 | 28 | | | | | | |
| Mw/Mn | 6.0 | 6.0 | 5.9 | | | | | | |
| CO (%) | 9.1 | 20.4 | 46.3 | | | | | | |
| EL (%) | 3.5 | 6.8 | 14.4 | | | | | | |
| XLsolb (%) | 10 | 6.6 | 15 | | | | | | |
| Tm (°C) | 159.0 | 159.4 | 160.9 | | | | | | |
| MFR | 2.1 | 1.9 | 2.0 | | | | | | |
| 成形品物性 | | | | | | | | | |
| 曲げ弾性率 | 961 | 695 | 467 | 1400 | 798 | 767 | 838 | 720 | 711 |
| 引張強度 | 27.5 | 22.9 | 17.8 | 33.7 | 25.3 | 24.8 | 24.6 | 22.0 | 21.0 |
| 破断伸び | 430 | 400 | 410 | 350 | 360 | 370 | 340 | 342 | 380 |
| Iz衝撃強度 | 3.8 | 7.2 | 15.3 | 2.3 | 2.7 | 2.8 | 9.9 | 13.7 | 11.3 |
| ヘイズ | 69.4 | 65.8 | 63.5 | 76.8 | 63.2 | 64.7 | 92.3 | 93.8 | 86.1 |
| 透明度 | 55.5 | 53.6 | 53.5 | 14.5 | 21.4 | 22.6 | 13.7 | 12.5 | 17.6 |
| 引張白化 | ○ | ○ | ○ | × | △ | △ | × | × | × |
| 衝撃白化径 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 15 | 15 | 10 |

CO: ポリプロピレン-*b*-ポリ(エチレン-co-プロピレン)中のポリ(エチレン-co-プロピレン)セグメントの含有率(重量%)EL: ポリプロピレン-*b*-ポリ(エチレン-co-プロピレン)中のエチレン含有率(重量%)

Mw: 重量平均分子量 Mw/Mn: 分子量分布 XLsolb: 20℃キシロ可溶分(重量%)

Tm: 結晶融解ピーク温度(°C) MFR: 230℃、2.16kg荷重時の熔融樹脂吐出量(g/10min)

曲げ弾性率(MPa) 引張強度(MPa) 破断伸び(%) Iz衝撃強度: アイゾット衝撃強度(kJ/m²)

本発明IIの産業上の利用可能性

本発明IIによれば、成形用難白化性透明ポリプロピレン系樹脂を単独で使用して、高い透明性、難白化性を示しながら、引張り強度、引張り伸び、耐衝撃性、耐熱性のバランスに優れた成形品が得られた。

本発明IIの成形用難白化性透明ポリプロピレン系樹脂は、射出成形、圧縮成形、真空成形、ブロー成形、押出成形、フィルム成形、シート成形、紡糸することができ、得られた成形品は、透明性、難白化性、引張り強度、引張り伸び、耐熱性のバランスに優れ、自動車内装材、家電製品、日用品、各種容器などに適した成形品となる。

以下本発明IIIの実施例について説明する。

[実施例III-1～III-3及び比較例III-1～III-4]

実施例に用いた本発明の成形用エラストマーは、以下のものである。

(B) ポリプロピレン-*b*-ポリ(エチレン-*c*o-プロピレン)

(a) 重量平均分子量(M_w) : 340,000、分子量分布(M_w/M_n) : 6.6、ポリ(エチレン-*c*o-プロピレン)セグメント含有量72.9重量%、エチレン含有量21.5重量%。

(b) 重量平均分子量(M_w) : 120,000、分子量分布(M_w/M_n) : 4.0、ポリ(エチレン-*c*o-プロピレン)セグメント含有量64.1重量%、エチレン含有量21.5重量%。

(c) 重量平均分子量(M_w) : 95,000、分子量分布(M_w/M_n) : 12.0、ポリ(エチレン-*c*o-プロピレン)セグメント含有量65.6重量%、エチレン含有量22.2重量%。

(d) 重量平均分子量(M_w) : 280,000、分子量分布(M_w/M_n) : 6.5、ポリ(エチレン-*c*o-プロピレン)セグメント含有量55.3重量%、エチレン含有量11.4重量%。

(e) 重量平均分子量(M_w) : 243,000、分子量分布(M_w/M_n)

: 4. 7、ポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）セグメント含有量72. 7重量%、エチレン含有量20. 4重量%。

（f）重量平均分子量（Mw）：340, 000、分子量分布（Mw/Mn）：8. 4、ポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）セグメント含有量80. 5重量%、エチレン含有量21. 5重量%。

上記実施例III-1における（a）のポリプロピレン-*b*-ポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）を代表に用いて、製造法をさらに詳細に説明する。

＜予備処理＞ 容器Aにトルエン1リットル、トリエチルアルミニウム2mol／リットルトルエン溶液30ml、有機ケイ素化合物としてジイソプロピルジメトキシシラン3. 5g（0. 02mol）（チッソ（株）社製）、チタン担持型塩素含有マグネシウム触媒（THC-C触媒）35gを収容し、30℃で3分間予め混合接触させた。このときのAl／Tiモル比は3、Si／Tiモル比は1である。

＜重合＞ 容器Bにはトルエン200ml、トリエチルアルミニウム2mol／リットルトルエン溶液240ml及びプロピレン300g（7. 1mol）を収容し、容器Cにはトルエン900ml、エチレン15g（0. 5mol）及びプロピレン35g（0. 8mol）を収容し、容器B及びCの温度を30℃に保った。また、容器Dにはイソプロピルアルコール5リットルを収容し、温度を15℃に保った。

さらに、重合領域a（管長50cm）およびb（管長50cm）の温度を25℃に保ち、それぞれの領域における反応マスの滞留時間が、領域aにおいて0. 3秒、領域bにおいて0. 3秒になるように容器A～Cを窒素で加圧し、重合を行い、容器Aの触媒を20g～25g流出させた時点で重合を終了させた。

重合終了後、容器Dより生成物を抜き出し、35%塩酸溶液100mlを加え、24時間攪拌した後、生成ポリマーを濾過し、イソプロピルアルコール1リットルで3回、ついで1リットルのイオン交換水で3回洗浄後、濾過し、60℃で8時間減圧乾燥して目的とするブロックコポリマーのパウダーを31. 4g得た。

このときのブロックコポリマーの重量平均分子量は34万、コポリマー含量は72.9wt%、全エチレン含量は29.4wt%であった。得られたブロックコポリマーの1秒当たりの触媒活性は2.6g/g-触媒（ここでは固体触媒をいう）であった。

実施例III-2の(b)～実施例III-6の(f)の各ポリプロピレン-*b*-ポリ(エチレン-*c o*-プロピレン)では、管長、滞留時間、重合温度、プロピレン重合量、プロピレン/エチレン比を変えて、上記実施例II-1の(a)と同様に重合を行った。

実施例では、上記の各成形用エラストマーを使用して以下の方法でペレット化した。

本発明のポリプロピレン-*b*-ポリ(エチレン-*c o*-プロピレン)成形用エラストマーのパウダー30gにフェノール系熱安定剤、0.03g、ステアリン酸カルシウム0.03gを加えて、V型混合機（ミクロ型S-3透視式混合機、筒井理化化学機械（株）製）を用いて、室温下に10分混合し、混合物を小型混練押出機（ミニマックス・ミクストルーダー、東洋精機（株）製）により、溶融混練温度200℃で溶融押出してペレット化した。

比較例として、以下のものを使用して組成物のペレットを製造した。

(A) プロピレン系ポリマー

(0) 結晶性プロピレン重合体：MFR 8.0g/10分、Mw 250,000

(1) 結晶性プロピレン-エチレンブロック共重合体：MFR 2.5g/10分、エチレン含有量7重量%

(C) 非晶性プロピレン-エチレンランダム共重合体（EP02P日本合成ゴム（株）製）：ムーニー粘度24のエチレン-プロピレンラバー

上記各成分を第1表に記載した配合割合で加え、実施例と同様の方法でペレット化した。

実施各例及び比較各例で得られたペレットを小型射出成形機（ミニマックス・

モルダー、東洋精機（株）製）を使用して熔融温度 200℃、金型温度 18℃ で小型テストピースを作製した。テストピースにおいては、湿度 50%、室温 23℃ の恒温室内で 72 時間状態調節した。引張り強度、曲げ弾性率、アイゾット 衝撃強度の測定を行い、外観の評価を行った。その結果をまとめて表 III-1 に示した。

（以下、この頁余白）

表III-1

| | 実施例 III-1 | 実施例 III-2 | 実施例 III-3 | 実施例 III-4 | 実施例 III-5 | 実施例 III-6 | 比較例 III-1 | 比較例 III-2 | 比較例 III-3 | 比較例 III-4 |
|------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| (A) | | | | | | | | | | |
| (O) 重量部 | - | - | - | - | - | - | 50 | 25 | - | - |
| Mw (X10 ⁴) | | | | | | | 25 | 25 | | |
| Tm (°C) | | | | | | | 161 | 161 | | |
| MFR | | | | | | | 8.0 | 8.0 | | |
| (I) 重量部 | | | | | | | - | - | 50 | 25 |
| Mw (X10 ⁴) | | | | | | | | | 30 | 30 |
| EL (%) | | | | | | | | | 7 | 7 |
| Tm (°C) | | | | | | | | | 161 | 161 |
| MFR | | | | | | | | | 2.5 | 2.5 |
| (B) 種類 | (a) | (b) | (c) | (d) | (e) | (f) | - | - | - | - |
| 重量部 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | | | | |
| Mw (X10 ⁴) | 34 | 12 | 9.5 | 28 | 24.3 | 34 | | | | |
| Mw/Mn | 6.6 | 4.0 | 12.0 | 6.5 | 4.7 | 8.4 | | | | |
| CO (%) | 72.9 | 64.1 | 65.6 | 55.3 | 72.7 | 80.5 | | | | |
| EL (%) | 29.4 | 33.5 | 33.8 | 20.6 | 28.0 | 26.7 | | | | |
| XLsolb (%) | 12.4 | 23.1 | 26.6 | 15 | 16 | 21 | | | | |
| Tm (°C) | 158.4 | 157.5 | 158.2 | 158.0 | 159.0 | 159.5 | | | | |
| MFR | 2.0 | 25 | 200 | 3.5 | 4.2 | 2.0 | | | | |
| (C) 種類 | | | | | | | EP02P | EP02P | EP02P | EP02P |
| 重量部 | - | - | - | - | - | - | 50 | 75 | 50 | 75 |
| M | | | | | | | 24 | 24 | 24 | 24 |
| 組成物全体 | | | | | | | | | | |
| XLsolb (%) | (B) に | (B) に | (B) に | (B) に | (B) に | (B) に | 48 | 72 | 54 | 77 |
| MFR | 同じ | 同じ | 同じ | 同じ | 同じ | 同じ | 4.5 | 3.0 | 5.0 | 3.5 |
| 成形品物性 | | | | | | | | | | |
| 曲げ弾性率 | 260 | 260 | 206 | 468 | 245 | 146 | 400 | 168 | 320 | 133 |
| 引張強度 | 12.1 | 10.4 | 8.1 | 17.4 | 11.9 | 9.5 | 11.7 | 5.2 | 8.5 | 6.1 |
| 破断伸び | 420 | 350 | 320 | 540 | 435 | 340 | 390 | 210 | 400 | 250 |
| Iz衝撃強度 | NB | NB | 14.0 | NB | NB | NB | 53 | NB | NB | NB |
| 引張白化 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | △ | × | △ |

CO: ポリプロピレン-b-ポリ(エチレン-co-プロピレン)中のポリ(エチレン-co-プロピレン)セグメントの含有率(重量%)

EL: ポリプロピレン-b-ポリ(エチレン-co-プロピレン)中のエチレン含有率(重量%)

Mw: 重量平均分子量 Mw/Mn: 分子量分布 XLsolb: 20℃キレン可溶分(重量%) M: ムネー粘度

Tm: 結晶融解ピーク温度(°C) MFR: 230℃、2.16kg荷重時の溶融樹脂吐出量(g/10min)

曲げ弾性率(MPa) 引張強度(MPa) 破断伸び(%) Iz衝撃強度: アイゾット衝撃強度(kJ/m²)

NB: 破壊せず

本発明IIIの産業上の利用可能性

本発明IIIによれば、単独で使用して透明性、難白化性、柔軟性に富み、耐衝撃性、機械的強度に優れた成形品を与えるポリプロピレン系の成形用エラストマーを提供することができた。

本発明IIIの成形用エラストマーは、射出成形、圧縮成形、真空成形、ブロー成形、押出成形、フィルム成形、シート成形、カレンダー成形などの各種成形法により、自動車内装材もしくは外装材、家電製品、日用品、医療材料、繊維等の種々の成形品に供しうる。

また、得られた成形品は、表面にフローマークが発生したり、ヒケおよびバリが発生したりし難い。

請 求 の 範 囲

1. 下記 (a) ~ (b) の特徴を有するポリプロピレン-*b*-ポリ (エチレン-*c o*-プロピレン) を含んでなるプロピレン・エチレンブロックコポリマーであって、

プロピレン・エチレンブロックコポリマーの重量平均分子量 (M_w) が 100,000 以上であり、ポリ (エチレン-*c o*-プロピレン) セグメント含有量が 5 重量% ~ 100 重量% 未満であり、全エチレン含有量が 2 ~ 95 重量% であることを特徴とするプロピレン・エチレンブロックコポリマー。

(a) ポリプロピレンセグメントとポリ (エチレン-*c o*-プロピレン) セグメントとが化学的に結合している。

(b) チタンおよびハロゲンあるいはチタン、マグネシウムおよびハロゲンからなる固体触媒成分と有機金属化合物からなるオレフィン重合触媒の存在下に、ポリプロピレンセグメント及びポリ (エチレン-*c o*-プロピレン) セグメントを合成する。

2. プロピレン・エチレンブロックコポリマーの分子量分布 (重量平均分子量 (M_w) / 数平均分子量 (M_n)) が 3.5 以上である請求項 1 に記載のプロピレン・エチレンブロックコポリマー。

3. 20℃キシレン抽出において、プロピレン・エチレンブロックコポリマーが 50 重量% 以下のキシレン可溶分を含有する請求項 1 ~ 2 のいずれかに記載のプロピレン・エチレンブロックコポリマー。

4. 20℃キシレン抽出において、抽出前に対する抽出後のポリ (エチレン-*c o*-プロピレン) セグメントの残存率が 50 重量% 以上である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のプロピレン・エチレンブロックコポリマー。

5. 20℃キシレン抽出において、抽出前に対する抽出後の全エチレン含有量の残存率が 50 重量% 以上である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のプロピレン・エチレンブロックコポリマー。

6. プロピレン・エチレンブロックコポリマーのクロス分別クロマトグラフィー溶出終了温度が100～120℃である請求項1～5のいずれかに記載のプロピレン・エチレンブロックコポリマー。

7. プロピレン・エチレンブロックコポリマーの融点 (T_m) が135℃以上である請求項1～6のいずれかに記載のプロピレン・エチレンブロックコポリマー。

8. プロピレン・エチレンブロックコポリマーの190℃におけるメルトテンションが1.0 g以上である請求項1～7のいずれかに記載のプロピレン・エチレンブロックコポリマー。

9. プロピレン・エチレンブロックコポリマーのPP部のガラス転移温度に基づく複素弾性率損失角正接 ($\tan \delta$) のピーク温度が-50～10℃である請求項1～8のいずれかに記載のプロピレン・エチレンブロックコポリマー。

10. プロピレン・エチレンブロックコポリマーの150℃における貯蔵弾性率 (E') が $(0.1 \sim 30) \times 10^7 \text{ dyne/cm}^2$ である請求項1～9のいずれかに記載のプロピレン・エチレンブロックコポリマー。

11. ポリプロピレン-*b*-ポリ(エチレン-*c*o-プロピレン)を含んでなるプロピレン・エチレンブロックコポリマーであって、
プロピレン・エチレンブロックコポリマーの重量平均分子量 (M_w) が100,000以上であり、ポリ(エチレン-*c*o-プロピレン)セグメント含有量が5重量%～100重量%未満であり、全エチレン含有量が2～95重量%であり、
プロピレン・エチレンブロックコポリマーの分子量分布 (重量平均分子量 (M_w) / 数平均分子量 (M_n)) が3.5以上であり、20℃キシレン抽出において、プロピレン・エチレンブロックコポリマーが50重量%以下のキシレン可溶分を含有し、抽出前に対する抽出後のポリ(エチレン-*c*o-プロピレン)セグメントの残存率が50重量%以上であることを特徴とするプロピレン・エチレンブロックコポリマー。

12. 20℃キシレン抽出において、抽出前に対する抽出後の全エチレン含有

量の残存率が50重量%以上である請求項11に記載のプロピレン・エチレンブロックコポリマー。

13. プロピレン・エチレンブロックコポリマーのクロス分別クロマトグラフィー溶出終了温度が100～120℃である請求項11～12のいずれかに記載のプロピレン・エチレンブロックコポリマー。

14. プロピレン・エチレンブロックコポリマーの融点 (T_m) が135℃以上である請求項11～13のいずれかに記載のプロピレン・エチレンブロックコポリマー。

15. プロピレン・エチレンブロックコポリマーの190℃におけるメルトテンションが1.0g以上である請求項11～14のいずれかに記載のプロピレン・エチレンブロックコポリマー。

16. プロピレン・エチレンブロックコポリマーのPP部のガラス転移温度に基づく複素弾性率損失角正接 ($\tan \delta$) のピーク温度が-50～10℃である請求項11～15のいずれかに記載のプロピレン・エチレンブロックコポリマー。

17. プロピレン・エチレンブロックコポリマーの150℃における貯蔵弾性率 (E') が $(0.1 \sim 30) \times 10^7 \text{ dyne/cm}^2$ である請求項11～16のいずれかに記載のプロピレン・エチレンブロックコポリマー。

18. 下記(a)～(b)の特徴を有するポリプロピレン-*b*-ポリ(エチレン-*c o*-プロピレン)を含んでなる成形用難白化性透明ポリプロピレン系樹脂であって、

ポリ(エチレン-*c o*-プロピレン)セグメント含有量が5重量%～50重量%未満であり、全エチレン含有量が0.25～47重量%である成形用難白化性透明ポリプロピレン系樹脂。

(a) ポリプロピレンセグメントとポリ(エチレン-*c o*-プロピレン)セグメントとが化学的に結合している。

(b) チタンおよびハロゲンあるいはチタン、マグネシウムおよびハロゲンからなる固体触媒成分と有機金属化合物からなるオレフィン重合触媒の存在下、ポリ

プロピレンセグメントを合成した後、ポリ（エチレンーｃｏープロピレン）セグメントを合成する。

１９． ポリプロピレンーｂーポリ（エチレンーｃｏープロピレン）のMwが30,000以上である請求項１８に記載の成形用難白化性透明ポリプロピレン系樹脂。

２０． ポリプロピレンーｂーポリ（エチレンーｃｏープロピレン）の分子量分布（Mw/Mn）が3.5以上である請求項１８～１９のいずれかに記載の成形用難白化性透明ポリプロピレン系樹脂。

２１． ポリプロピレンーｂーポリ（エチレンーｃｏープロピレン）が、50重量％以下の20℃キシレン可溶分を含有する請求項１８～２０のいずれかに記載の成形用難白化性透明ポリプロピレン系樹脂。

２２． ポリプロピレンーｂーポリ（エチレンーｃｏープロピレン）の融点（Tm）が135℃以上である請求項１８～２１のいずれかに記載の成形用難白化性透明ポリプロピレン系樹脂。

２３． 請求項１８～２２のいずれかに記載の成形用難白化性透明ポリプロピレン系樹脂を成形してなる難白化性透明ポリプロピレン成形品。

２４． 成形が射出成形である請求項２３に記載の難白化性透明ポリプロピレン成形品。

２５． 下記（a）～（b）の特徴を有するポリプロピレンーｂーポリ（エチレンーｃｏープロピレン）を含んでなる成形用エラストマーであって、ポリ（エチレンーｃｏープロピレン）セグメント含有量が50～95重量％であり、全エチレン含有量が2.5～95重量％である成形用エラストマー。

（a）ポリプロピレンセグメントとポリ（エチレンーｃｏープロピレン）セグメントとが化学的に結合している。

（b）チタンおよびハロゲンあるいはチタン、マグネシウムおよびハロゲンからなる固体触媒成分と有機金属化合物からなるオレフィン重合触媒の存在下、ポリプロピレンセグメントを合成した後、ポリ（エチレンーｃｏープロピレン）セグ

メントを合成する。

26. ポリプロピレンーbーポリ（エチレンーc oープロピレン）のMwが30,000以上である請求項25に記載の成形用エラストマー。

27. ポリプロピレンーbーポリ（エチレンーc oープロピレン）の分子量分布（Mw/Mn）が3.5以上である請求項25又は26に記載の成形用エラストマー。

28. ポリプロピレンーbーポリ（エチレンーc oープロピレン）が、50重量%以下の20℃キシレン可溶分を含有する請求項25～27のいずれかに記載の成形用エラストマー。

29. ポリプロピレンーbーポリ（エチレンーc oープロピレン）の融点（Tm）が135℃以上である請求項25～28のいずれかに記載の成形用エラストマー。

30. 請求項25～29のいずれかに記載の成形用エラストマーを成形してなるエラストマー成形品。

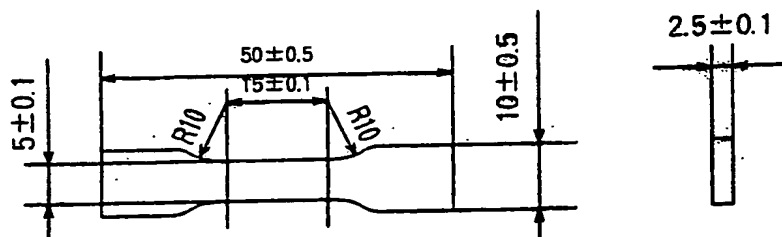
31. 成形が射出成形である請求項30に記載のエラストマー成形品。

PAGE BLANK (USPTO)

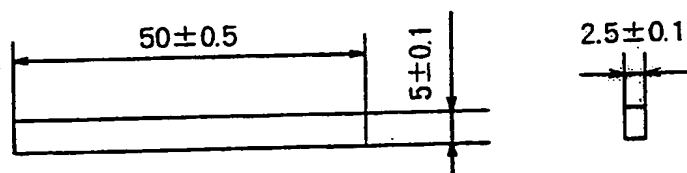
1 / 5

第1図

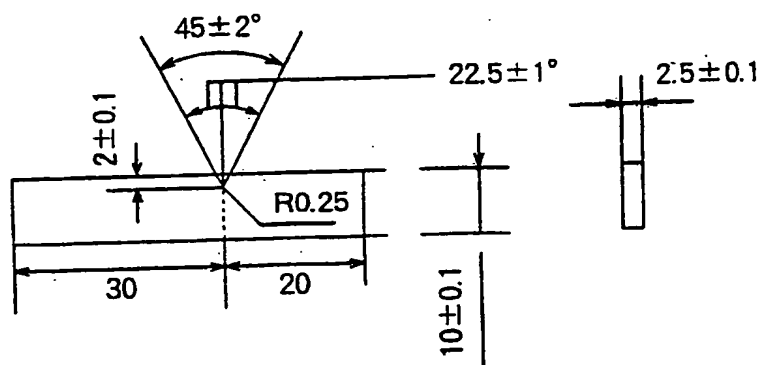
(1)



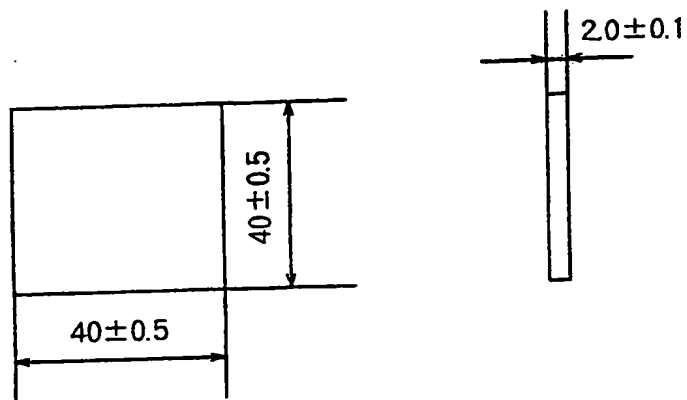
(2)



(3)



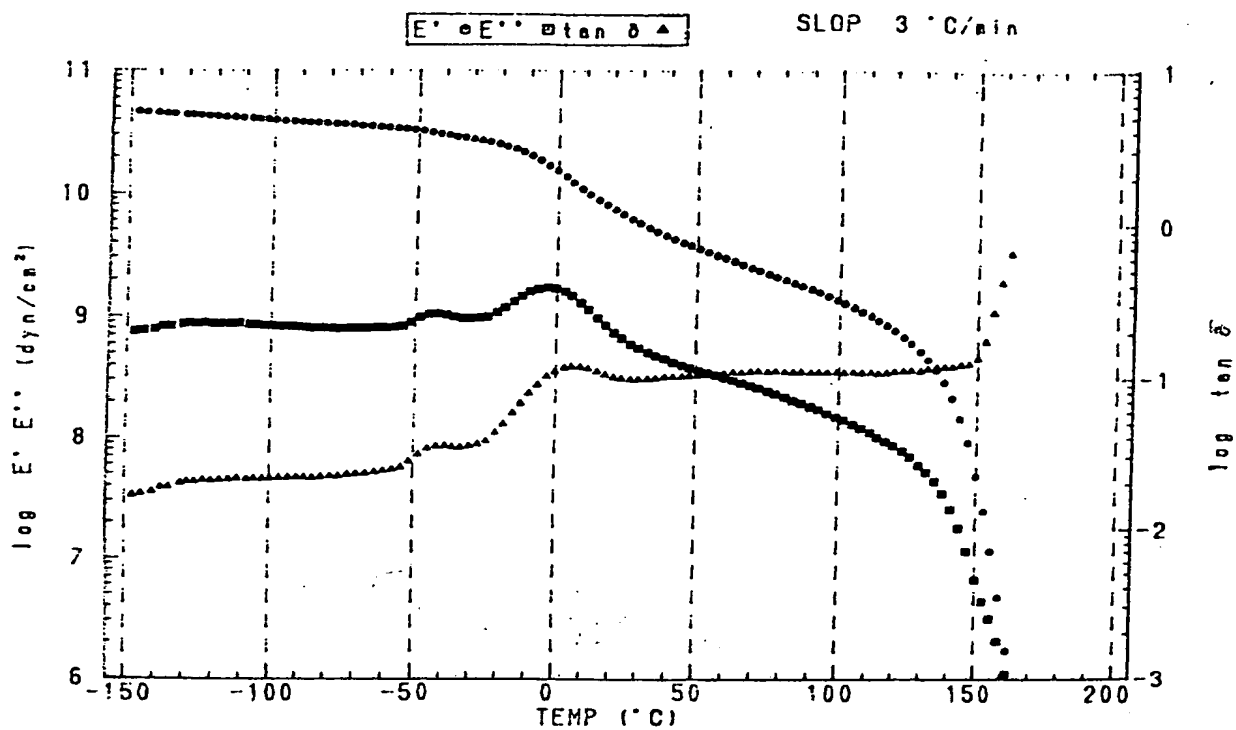
(4)



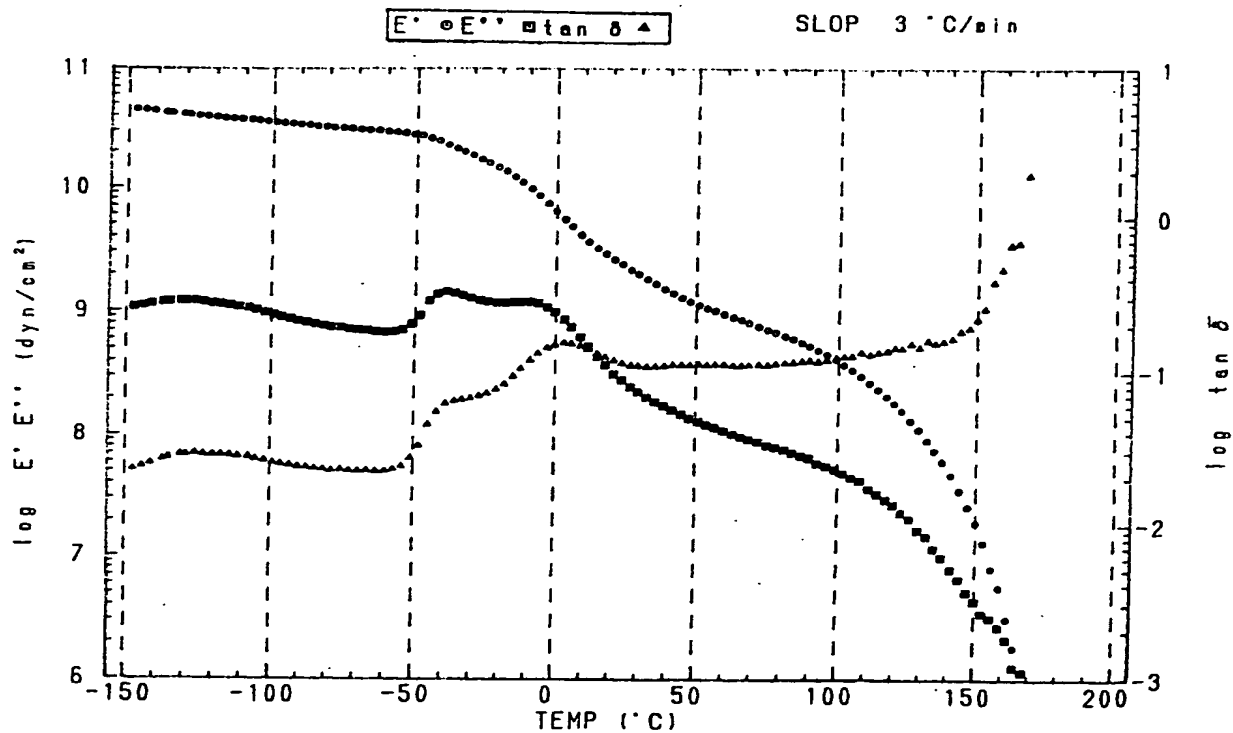
THIS PAGE BLANK (USPTO)

2 / 5

第2図



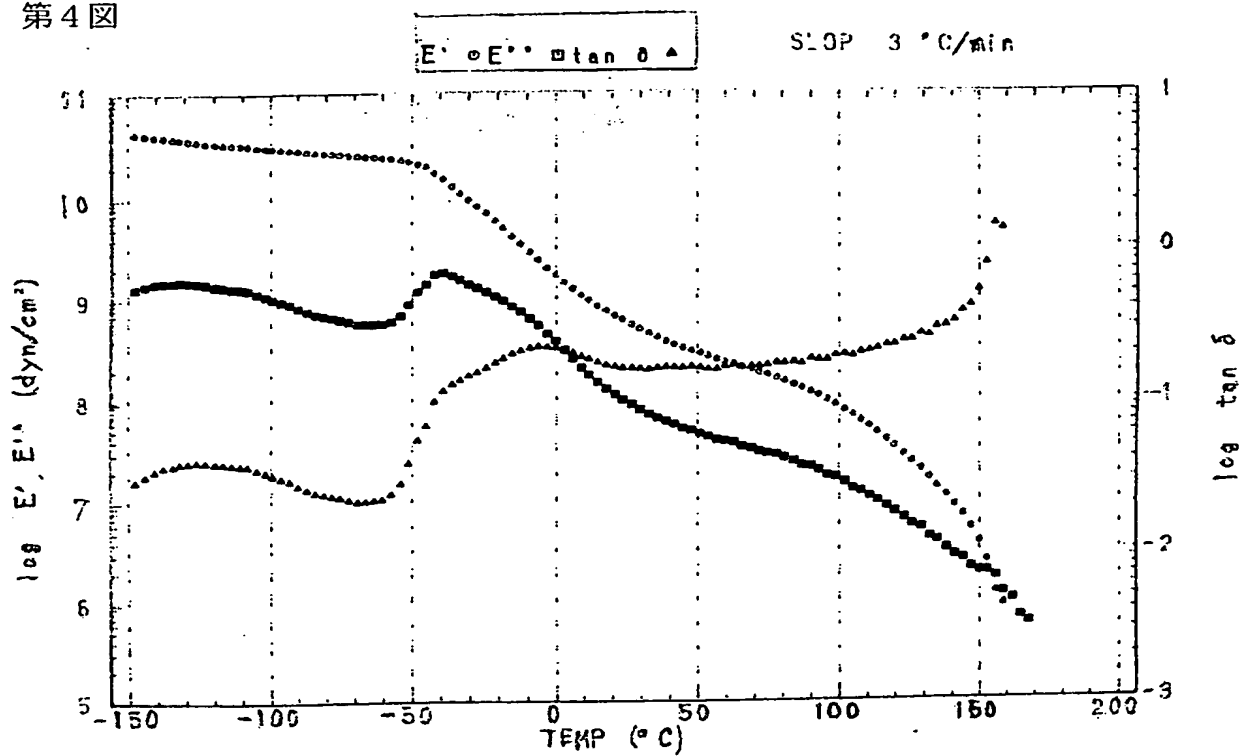
第3図



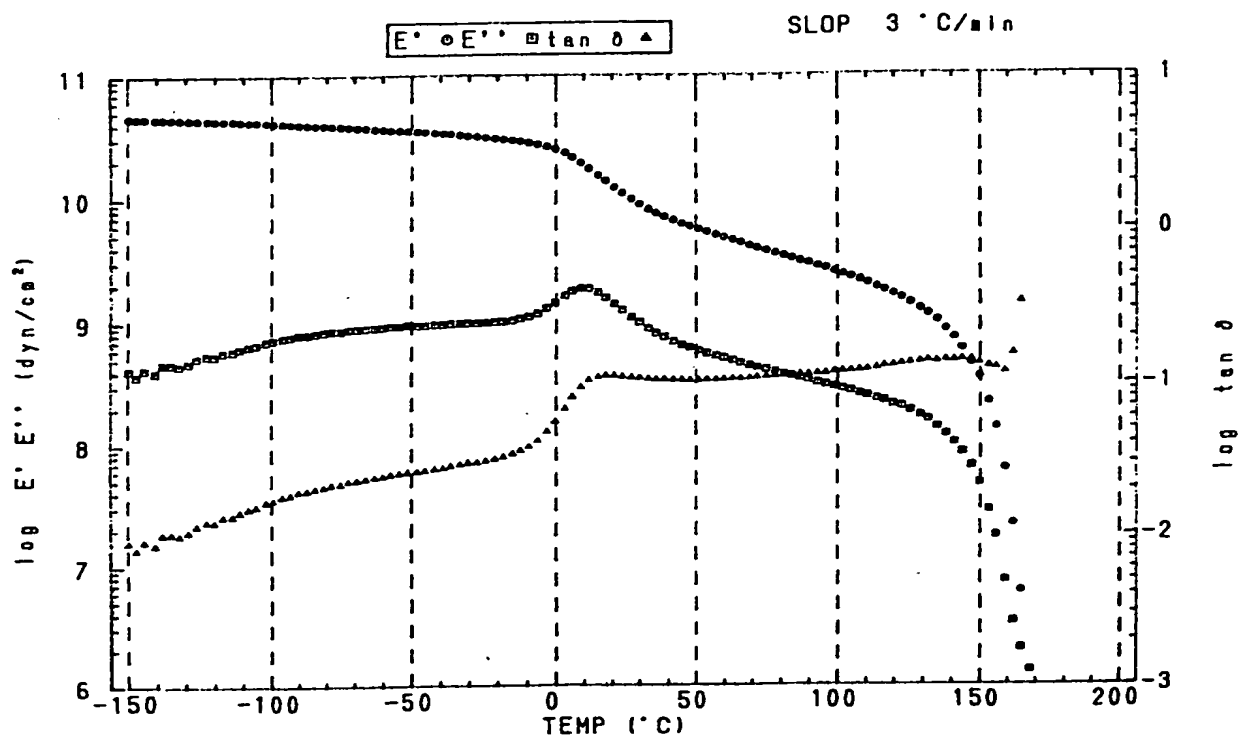
THIS PAGE BLANK (USPTO)

3 / 5

第4図



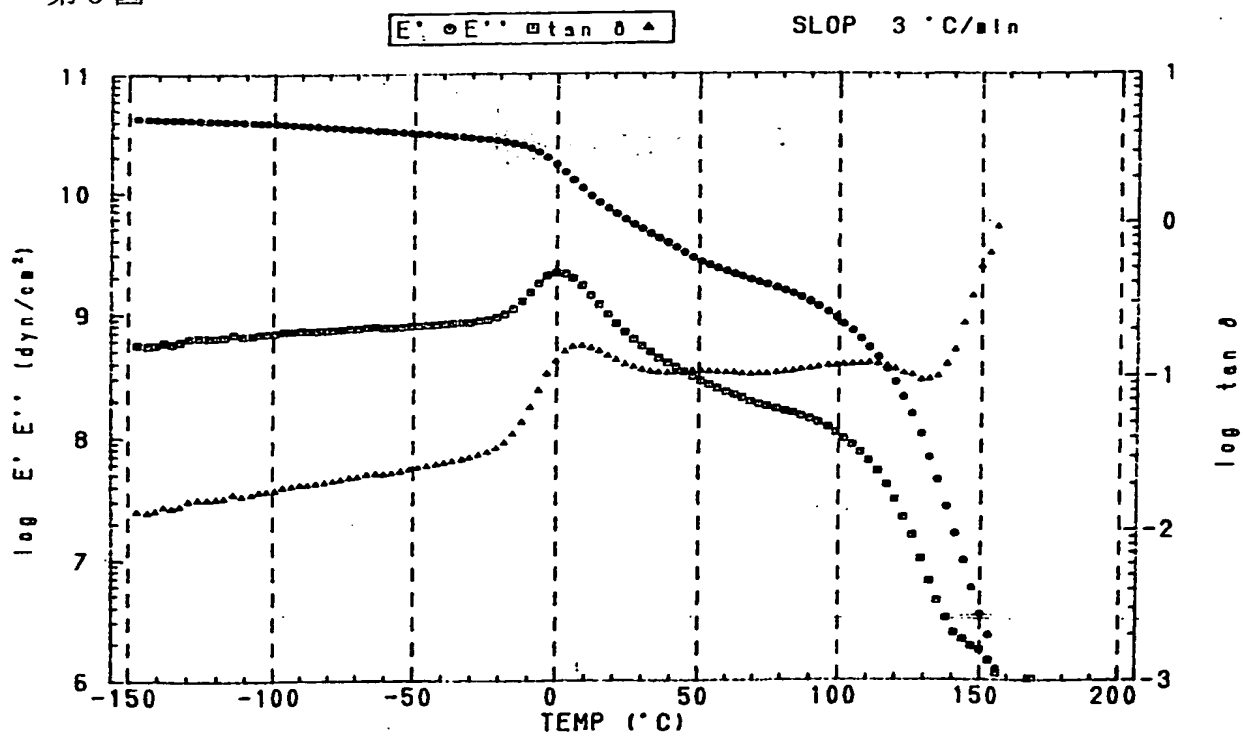
第5図



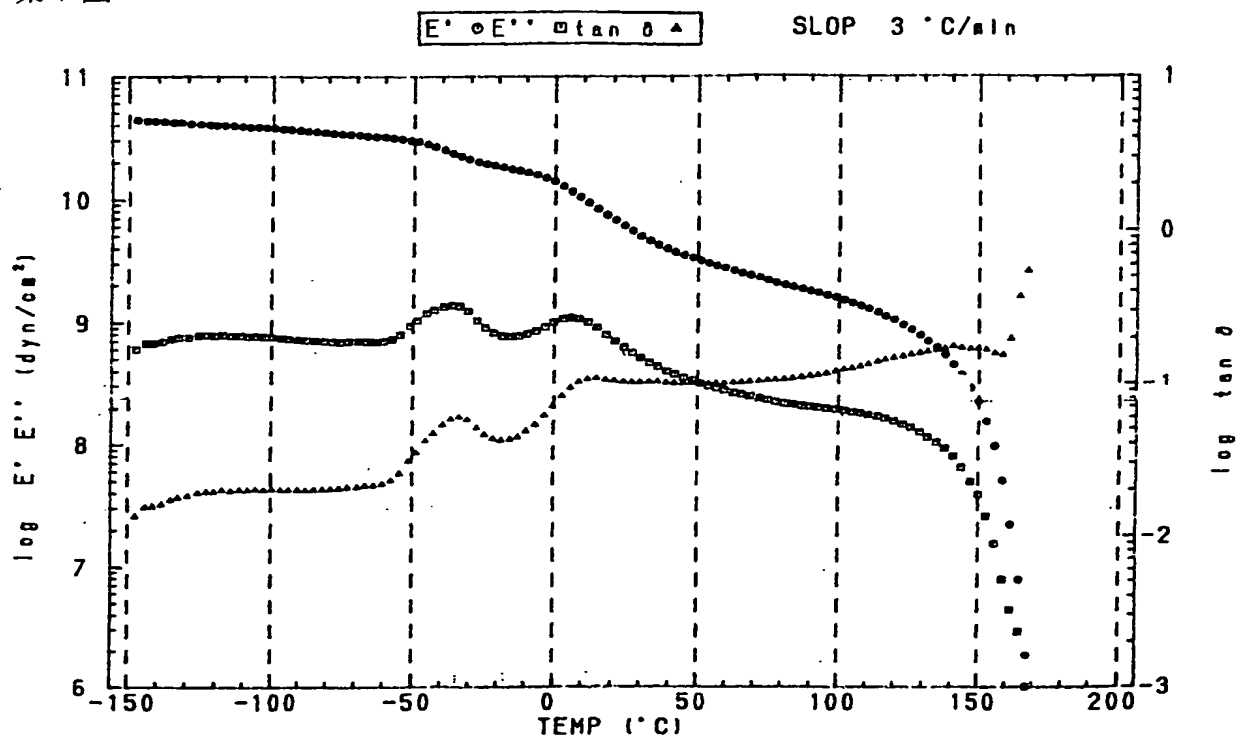
THIS PAGE BLANK (USPTO)

4 / 5

第6図



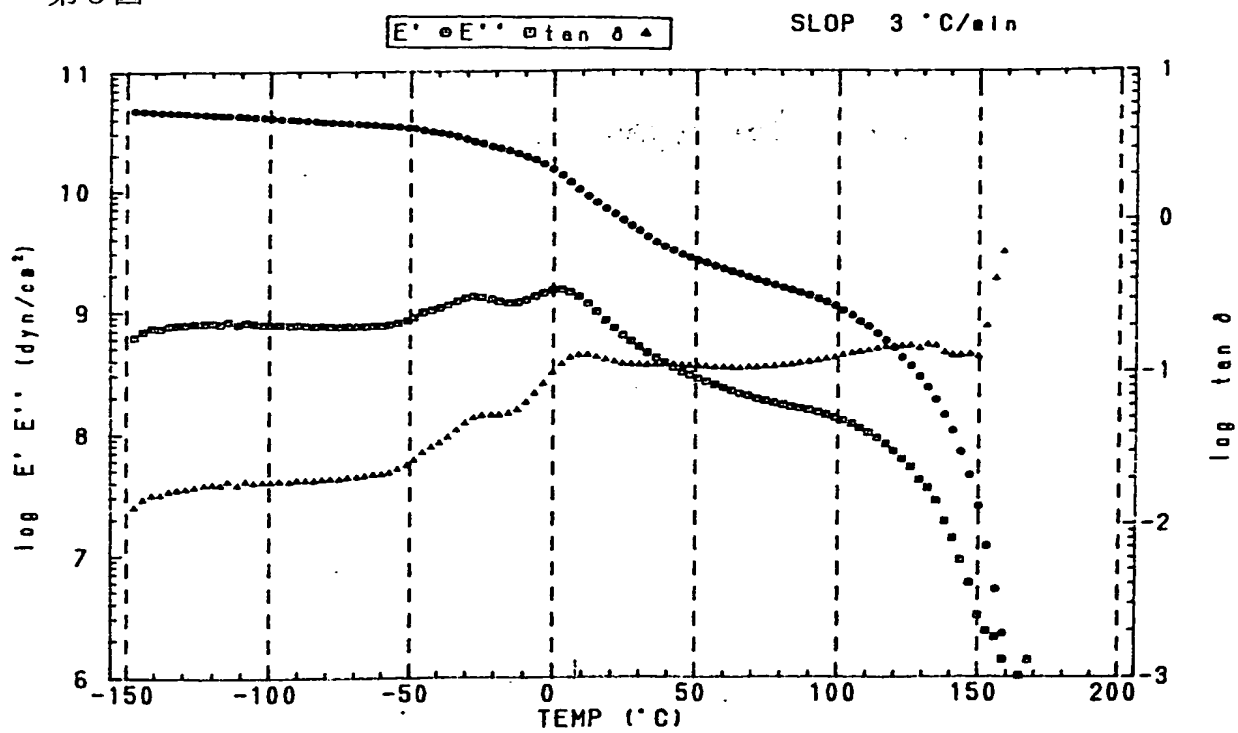
第7図



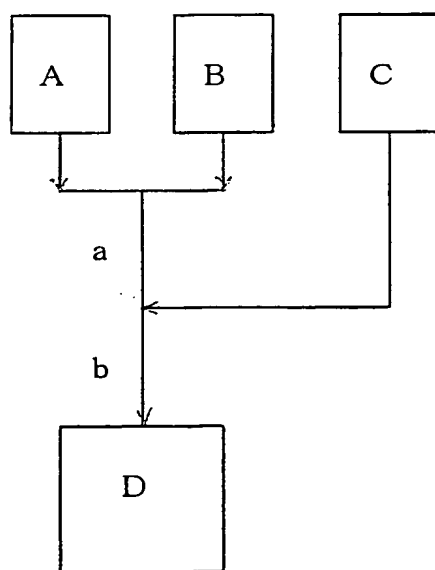
THIS PAGE BLANK (USPTO)

5 / 5

第8図



第9図



THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05769

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08F297/08, C08F4/60

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F297/08, C08F4/60

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Derwent WPIL C08F297/08 in abstract, "ETHYLENE", "PROPYLENE", "MW", "MN", "MOLECULAR"

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X | JP, 07-173233, A (Tokuyama Corp.), 11 July, 1995 (11.07.95), Claims; page 5, Column 8, lines 12 to 15; page 9, Table 2 (Family: none) | 1-31 |
| X | JP, 60-190409, A (Mitsui Toatsu Chemicals Inc.), 27 September, 1985 (27.09.85), Claims; page 4, upper left column, lines 3-19; page 5, Table 1 (Family: none) | 1-31 |
| A | EP, 703253, A1 (RESERCH DEVELOPMENT CORP. JAPAN), 27 March, 1996 (27.03.96), Claims & JP, 08-092338, A Claims & US, 5990235, A | 1-31 |
| A | JP, 09-087343, A (Res. Dev Corp. of Japan.), 31 March, 1997 (31.03.97), Claims (Family: none) | 1-31 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

Date of the actual completion of the international search
21 January, 2000 (21.01.00)

Date of mailing of the international search report
01 February, 2000 (01.02.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05769

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | JP, 09-241334, A (CHISSO CORPORATION), 16 September, 1997 (16.09.97), Claims (Family: none) | 1-31 |

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/05769

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08F297/08, C08F4/60

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08F297/08, C08F4/60

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

Derwent WPIL アブストラクト中の C08F297/08, "ETHYLENE", "PROPYLENE", "MW", "MN", "MOLECULAR"

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| X | JP, 07-173233, A (株式会社トクヤマ) 11. 7月. 1995 (11. 07. 95) 特許請求の範囲、第5頁第8欄第12行~第15行、第9頁表2 ファミリーなし | 1-31 |
| X | JP, 60-190409, A (三井東圧化学株式会社) 27. 9月. 1985 (27. 09. 85) 特許請求の範囲、第4頁左上欄第3行~第19行、第5頁表-1 ファミリーなし | 1-31 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 01. 00

国際調査報告の発送日

01 February 2000 (01.02.00)

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

原田 隆興

4 J

9167

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| A | EP, 703253, A1 (RESERCH DEVELOPMENT CORPORATION JAPAN) 27. 3月. 1996 (27. 03. 96) 特許請求の範囲 & JP, 08-092338, A、特許請求の範囲 & US, 5990235, A | 1-31 |
| A | JP, 09-087343, A (新技術事業団) 31. 3月. 1997 (31. 03. 97) 特許請求の範囲 ファミリーなし | 1-31 |
| A | JP, 09-241334, A (チッソ株式会社) 16. 9月. 1997 (16. 09. 97) 特許請求の範囲 ファミリーなし | 1-31 |

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

| | | |
|--|---|---|
| Applicant's or agent's file reference FCH-176PCT | FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416) | |
| International application No. PCT/JP99/05769 | International filing date (day/month/year) 19 October 1999 (19.10.99) | Priority date (day/month/year) 19 October 1998 (19.10.98) |
| International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08F 297/08, 4/60 | | |
| Applicant CHISSO PETROCHEMICAL CORPORATION | | |

| |
|---|
| <p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>3</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p> |
| <p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p> |

| | |
|---|--|
| Date of submission of the demand 30 March 2000 (30.03.00) | Date of completion of this report 30 October 2000 (30.10.2000) |
| Name and mailing address of the IPEA/JP | Authorized officer |
| Facsimile No. | Telephone No. |

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the claims:
pages _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

| | | | |
|-------------------------------|--------|-------------------------|-----|
| Novelty (N) | Claims | 3-5, 11-15, 28 | YES |
| | Claims | 1-2, 6-10, 16-27, 29-31 | NO |
| Inventive step (IS) | Claims | 3-5, 11-15, 28 | YES |
| | Claims | 1-2, 6-10, 16-27, 29-31 | NO |
| Industrial applicability (IA) | Claims | 1-31 | YES |
| | Claims | | NO |

2. Citations and explanations

(1) Claims 1, 2, 6-10, 16-27 and 29-31

Claims 1, 2, 6-10, 16-27 and 29-31 are not novel because they are disclosed in Document 1 or Document 2.

The proportions of the polypropylene component and propylene/ethylene copolymer component bound in the block copolymers disclosed in Documents 1 and 2 are not clear; however, they are chemically bound.

(2) Claims 3-5, 11-15 and 28

Claims 3-5, 11-15 and 28 are not disclosed in either document, and could not be derived easily by a person skilled in the art from disclosures therein.

Documents

Document 1: JP, 07-173233, A (Tokuyama Corp.), 11 July 1995 (11.07.95); claims; page 5, column 8, lines 12-15; page 9, Table 2 (Family: none)

Document 2: JP, 60-190409, A (Mitsui Toatsu Chemicals Inc.), 27 September 1985 (27.09.85); claims; page 4, upper left column, lines 3-19; page 5, Table 1 (Family: none)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

E P



P C T

国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第 40、41 条)
[PCT 18 条、PCT 規則 43、44]

| | | |
|------------------------------|---|-------------------------|
| 出願人又は代理人 の書類記号 FCH-176PCT | 今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記 5 を参照すること。 | |
| 国際出願番号 PCT/J P 99/05769 | 国際出願日 (日.月.年) 19.10.99 | 優先日 (日.月.年) 19.10.98 |
| 出願人 (氏名又は名称) チッソ石油化学株式会社 | | |

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第 41 条 (PCT 18 条) の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 4 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☐ 出願人が提出したものを承認する。

☒ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第 47 条 (PCT 規則 38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

第Ⅲ欄 要約 (第1ページの5の続き)

ポリ (エチレン- c o - プロピレン) セグメント含有量が5重量% ~ 100重量%未満であり、全エチレン含有量が2 ~ 95重量%であり、(a) ポリプロピレンセグメントとポリ (エチレン- c o - プロピレン) セグメントとが化学的に結合しており、(b) チタンおよびハロゲンあるいはチタン、マグネシウムおよびハロゲンからなる固体触媒成分と有機金属化合物からなるオレフィン重合触媒の存在下に、ポリプロピレンセグメント及びポリ (エチレン- c o - プロピレン) セグメントを合成し、重量平均分子量が100,000以上で、汎用成形品を製造することに適し、機械的物性、耐衝撃性、熱的物性、透明性、成形性等のバランスのとれたプロピレン・エチレンブロックコポリマー

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08F297/08, C08F4/60

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08F297/08, C08F4/60

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
Derwent WPI アブストラクト中の C08F297/08, "ETHYLENE", "PROPYLENE", "MW", "MN", "MOLECULAR"

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| X | J P, 07-173233, A (株式会社トクヤマ) 11. 7月. 1995 (11. 07. 95) 特許請求の範囲、第5頁第8欄第12行~第15行、第9頁表2 ファミリーなし | 1-31 |
| X | J P, 60-190409, A (三井東圧化学株式会社) 27. 9月. 1985 (27. 09. 85) 特許請求の範囲、第4頁左上欄第3行~第19行、第5頁表-1 ファミリーなし | 1-31 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
21. 01. 00

国際調査報告の発送日 01.02.00

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
原田 隆興



4 J 9167

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

THIS PAGE BLANK (USPTO)


| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| A | EP, 703253, A1 (RESERCH DEVELOPMENT CORPORATION JAPAN) 27. 3月. 1996 (27. 03. 96) 特許請求の範囲 & JP, 08-092338, A、特許請求の範囲 & US, 5990235, A | 1-31 |
| A | JP, 09-087343, A (新技術事業団) 31. 3月. 1997 (31. 03. 97) 特許請求の範囲 ファミリーなし | 1-31 |
| A | JP, 09-241334, A (チッソ株式会社) 16. 9月. 1997 (16. 09. 97) 特許請求の範囲 ファミリーなし | 1-31 |

THIS PAGE BLANK (USPTO)

特許協力条約に基づく国際出願願書

原本 (出願用) - 印刷日時 1999年10月19日 (19. 10. 1999) 火曜日 16時10分07秒

FCH-176PCT

| | | | |
|--------|---|--|---|
| 0 | 受理官庁記入欄 | |  |
| 0-1 | 国際出願番号 | | |
| 0-2 | 国際出願日 | | |
| 0-3 | (受付印) | | |
| 0-4 | この特許協力条約に基づく国際出願願書 (様式 - PCT/RO/101) は、右記によって作成された。 | PCT-EASY Version 2.83 (updated 01. 03. 1999) | |
| 0-5 | 申立て 出願人は、この国際出願が特許協力条約に従って処理されることを請求する。 | | |
| 0-6 | 出願人によって指定された受理官庁 | 日本国特許庁 (RO/JP) | |
| 0-7 | 出願人又は代理人の書類記号 | FCH-176PCT | |
| I | 発明の名称 | プロピレン・エチレンブロックコポリマー、成形用 難白化性透明ポリプロピレン系樹脂及び成形用エラストマー、並びに、それらの成形品 | |
| II | 出願人 | 出願人である (applicant only) | |
| II-1 | この欄に記載した者は | 米国を除くすべての指定国 (all designated States except US) | |
| II-2 | 右の指定国についての出願人である。 | チッソ石油化学株式会社 | |
| II-4ja | 名称 | CHISSO PETROCHEMICAL CORPORATION | |
| II-4en | Name | 100-0005 日本国 | |
| II-5ja | あて名: | 東京都 千代田区 | |
| II-5en | Address: | 丸の内二丁目7番3号 | |
| II-6 | 国籍 (国名) | 7-3, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-0005 Japan | |
| II-7 | 住所 (国名) | 日本国 JP | |

THIS PAGE BLANK (USPTO)

特許協力条約に基づく国際出願願書

原本 (出願用) - 印刷日時 1999年10月19日 (19. 10. 1999) 火曜日 16時10分07秒

FCH-176PCT

| | | |
|-----------|--------------------|---|
| III-1 | その他の出願人又は発明者 | |
| III-1-1 | この欄に記載した者は | 出願人である (applicant only) |
| III-1-2 | 右の指定国についての出願人である。 | 米国を除くすべての指定国 (all designated States except US) |
| III-1-4ja | 名称 | 科学技術振興事業団 |
| III-1-4en | Name | JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION |
| III-1-5ja | あて名: | 332-0012 日本国 埼玉県 川口市 本町4丁目1番8号 |
| III-1-5en | Address: | 1-8, Honmachi 4-chome, Kawaguchi-shi, Saitama 332-0012 Japan |
| III-1-6 | 国籍 (国名) | 日本国 JP |
| III-1-7 | 住所 (国名) | 日本国 JP |
| III-2 | その他の出願人又は発明者 | |
| III-2-1 | この欄に記載した者は | 出願人及び発明者である (applicant and inventor) |
| III-2-2 | 右の指定国についての出願人である。 | すべての指定国 (all designated States) |
| III-2-4ja | 氏名 (姓名) | 寺野 稔 |
| III-2-4en | Name (LAST, First) | TERANO, Minoru |
| III-2-5ja | あて名: | 923-1211 日本国 石川県 能見郡辰口町 旭台1-50 大学宿舎A-35 |
| III-2-5en | Address: | Daigakushukusha A-35, 1-50, Asahidai, Tatsunokuchi-machi, Nomi-gun, Isikawa 923-1211 Japan |
| III-2-6 | 国籍 (国名) | 日本国 JP |
| III-2-7 | 住所 (国名) | 日本国 JP |
| III-3 | その他の出願人又は発明者 | |
| III-3-1 | この欄に記載した者は | 出願人及び発明者である (applicant and inventor) |
| III-3-2 | 右の指定国についての出願人である。 | 米国のみ (US only) |
| III-3-4ja | 氏名 (姓名) | 松川 哲也 |
| III-3-4en | Name (LAST, First) | MATSUKAWA, Tetsuya |
| III-3-5ja | あて名: | 236-0024 日本国 神奈川県 横浜市金沢区 乙舩町10番2号 |
| III-3-5en | Address: | 10-2, Ottomo-cho, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236-0024 Japan |
| III-3-6 | 国籍 (国名) | 日本国 JP |
| III-3-7 | 住所 (国名) | 日本国 JP |

THIS PAGE BLANK (USPTO)

特許協力条約に基づく国際出願願書

原本 (出願用) - 印刷日時 1999年10月19日 (19. 10. 1999) 火曜日 16時10分07秒

FCH-176PCT

| | | |
|--|---|--|
| III-4 III-4-1 | その他の出願人又は発明者 この欄に記載した者は | 出願人及び発明者である (applicant and inventor) 米国のみ (US only) |
| III-4-2 | 右の指定国についての出願人である。 | |
| III-4-4ja | 氏名 (姓名) | 佐竹 秀司 |
| III-4-4en | Name (LAST, First) | SATAKE, Hideshi |
| III-4-5ja | あて名: | 236-0024 日本国 神奈川県 横浜市金沢区 乙舩町1 0 番 2 号 |
| III-4-5en | Address: | 10-2, Ottomo-cho Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236-0024 Japan |
| III-4-6 | 国籍 (国名) | 日本国 JP |
| III-4-7 | 住所 (国名) | 日本国 JP |
| III-5 III-5-1 | その他の出願人又は発明者 この欄に記載した者は | 出願人及び発明者である (applicant and inventor) 米国のみ (US only) |
| III-5-2 | 右の指定国についての出願人である。 | |
| III-5-4ja | 氏名 (姓名) | 高橋 雅人 |
| III-5-4en | Name (LAST, First) | TAKAHASHI, Masato |
| III-5-5ja | あて名: | 237-0075 日本国 神奈川県 横須賀市田浦町 4 丁目 3 0 番 2 0 1 号 |
| III-5-5en | Address: | 30-201, Taura-cho 4-chome, Yokosuka-shi, Kanagawa 237-0075 Japan |
| III-5-6 | 国籍 (国名) | 日本国 JP |
| III-5-7 | 住所 (国名) | 日本国 JP |
| IV-1 IV-1-1ja IV-1-1en IV-1-2ja | 代理人又は共通の代表者、通知のあて名 下記の者は国際機関において右記のごとく出願人のために行動する。 | 代理人 (agent) 三浦 良和 MIURA, Yoshikazu 101-0032 日本国 東京都 千代田区岩本町 2 丁目 5 番 1 2 号 サカエビル |
| IV-1-2en | Address: | Sakae Building, 5-12, Iwamoto-cho 2-chome Chiyoda-ku, Tokyo 101-0032 Japan |
| IV-1-3 | 電話番号 | 03-5820-5771 |
| IV-1-4 | ファクシミリ番号 | 03-5820-5772 |
| V V-1 | 国の指定 広域特許 (他の種類の保護又は取扱いを求める場合には括弧内に記載する。) | EP: DE FR GB IT 及びヨーロッパ特許条約と特許協力条約の締約国である他の国 |

THIS PAGE BLANK (USPTO)